

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA,
METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA**

UNIDAD DE POSGRADO

**Evaluación del riesgo ambiental por metales pesados,
generados por la actividad minera artesanal en los ríos
Quiroz y Chira – Piura por el método de especiación
secuencial**

TESIS

**Para optar el Grado Académico de Magíster en Ciencias
Ambientales con mención en Desarrollo Sustentable en Minería y
Recursos Energéticos**

AUTOR

Leonardo Edwin Loaiza Choque

ASESOR

Jorge Eduardo Chira Fernandez

Lima – Perú

2016



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica

UNIDAD DE POSGRADO
«Año de la consolidación del Mar de Grau»

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

SUSTENTACIÓN PÚBLICA



En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos-Lima, a los cinco días del mes de agosto del 2016, siendo las 17:00 horas, se reúnen los suscritos miembros del JURADO EXAMINADOR DE TESIS, nombrado mediante Dictamen N.º 339/UPG-FIGMMG/2016 del 14 de julio del 2016, con la finalidad de evaluar la sustentación oral de la siguiente tesis:

TÍTULO

«EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL POR METALES PESADOS, GENERADOS POR LA ACTIVIDAD MINERA ARTESANAL EN LOS RÍOS QUIROZ Y CHIRA – PIURA POR EL MÉTODO DE ESPECIACIÓN SECUENCIAL»

Que, presenta el Bach. LEONARDO EDWIN LOAIZA CHOQUE, para optar el GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS AMBIENTALES con mención en DESARROLLO SUSTENTABLE EN MINERÍA Y RECURSOS ENERGÉTICOS.

El secretario del Jurado Examinador de la Tesis, analiza el expediente N.º 08793-FIGMMG-2012 del 26 de noviembre del 2012, en el marco legal y Estatutario de la Ley Universitaria, acreditando que tiene todos los documentos y cumplió con las etapas de la Directiva para el procedimiento de la elaboración de la tesis para la obtención del Grado de Magister o Doctor (Aprobado por Resolución Directoral 080.EPG.2010).

Luego de la Sustentación de la Tesis, los miembros del Jurado Examinador procedieron a aplicar la escala descrita en el Art. 61 del precitado Reglamento, correspondiéndole al graduando la siguiente calificación:

Bueno (16)

Habiendo sido aprobada la sustentación de la Tesis, el Presidente recomienda a la Facultad se le otorgue el GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS AMBIENTALES con mención en DESARROLLO SUSTENTABLE EN MINERÍA Y RECURSOS ENERGÉTICOS al Bach. LEONARDO EDWIN LOAIZA CHOQUE.

Siendo las 18:30 horas, se dio por concluido al acto académico

DR. CARLOS FRANCISCO CABRERA CARRANZA
Presidente

MG. HUGO RIVERA MANTILLA
Secretario

MG. JAIME CÉSAR MAYORGA ROJAS
Miembro

MG. CARLOS DEL VALLE JURADO
Miembro

MG. JORGE EDUARDO CHIRA FERNANDEZ
Asesor

DEDICATORIA

A la memoria y la constancia de mis recordados padres Edilberto y
Juana.

A mi hija Dana y mi esposa Celinda, motores de desarrollo y
realización.

AGRADECIMIENTO

Al Instituto Geológico Minero y Metalúrgico, representado por la Ing. Susana Vilca Achata, por brindarme las facilidades para desarrollar la presente investigación, asimismo al Ing. Armando Galloso Carrasco por su amistad y respaldo en los trabajos de campo, a los colegas de la Dirección de Recursos Minerales y Energéticos, y Dirección de Laboratorios del INGEMMET.

INDICE GENERAL

RESUMEN	xi
ABSTRACT	xiii
CAPITULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Situación Problemática.....	1
1.2. Formulación del Problema	2
1.3. Justificación Teórica	3
1.4. Justificación Práctica.....	4
1.5. Objetivos	5
CAPÍTULO 2.....	6
MARCO TEÓRICO	6
2.1. Marco Filosófico o epistemológico de la investigación	6
2.2. Antecedentes del problema a investigar	7
2.3. Bases Teóricas.....	10
2.4. Glosario.....	27
CAPÍTULO 3.....	32
METODOLOGÍA.....	32
3.1. Hipótesis General	32
3.2. Hipótesis Específicas	32
3.3. Variable Dependiente (VD)	32
3.4. Variables Independientes (Vi).....	32
3.5. Indicador General	33
3.6. Indicadores Específicos	33
3.7. Tipo y Diseño de Investigación.....	33
3.8. Unidad de Análisis	33
3.9. Población de estudio.....	33
3.10. Tamaño de muestra	33
3.11. Selección de muestra.....	34
3.12. Técnica de recolección de Datos	34
3.13. Materiales, equipos utilizados y reactivos.....	35
3.14. Matriz de consistencia	38
CAPITULO 4.....	39
GENERALIDADES GEOLÓGICA – MINERA – AMBIENTAL DEL ÁREA DE ESTUDIO	39
4.1. Ubicación	39
4.2. Acceso.....	39
4.3. Geografía de la zona.....	41

4.4. Geomorfología	41
4.5. Clima	42
4.6. Vegetación.....	43
4.7. Hidrografía	43
4.8. Recursos Minerales	46
4.9. Marco Geológico.....	50
4.10. Minería Artesanal en el ámbito de estudio.....	59
4.11. Evaluación de las condiciones ambientales	70
4.12. Análisis de sedimentos	73
4.13. Parámetros fisicoquímicos de muestreo en aguas	77
4.14. Alteraciones Ambientales Producidas por la Minería Artesanal	79
4.15. Parámetros Fisicoquímicos	81
4.16. Extracción secuencial para metales en sedimentos	85
4.17. El Método BCR.....	86
CAPÍTULO 5.....	94
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	94
5.1. Análisis, interpretación y discusión de resultados	94
5.2. Pruebas de hipótesis	112
5.3. Presentación de resultados	117
CAPÍTULO 6.....	120
IMPACTOS	120
6.1. Impactos en beneficio de la resolución de los conflictos ambientales	120
6.2. Costos de implementación de la propuesta	129
6.3. Beneficios que aporta la propuesta.....	130
CONCLUSIONES	133
RECOMENDACIONES.....	135
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

LISTA DE CUADROS	Pág.
Cuadro 1. Movilidad relativa de los metales pesados según el Eh y pH del suelo.	17
Cuadro 2. Disponibilidad relativa de los metales retenidos en el suelo por las plantas.	30
Cuadro 3. Límites de detección para muestras de sedimentos elementos menores y mayores por ICP-AES.	36
Cuadro 4. Matriz de consistencia.	38
Cuadro 5. Distancias y vías de acceso.	39
Cuadro 6. Subcuencas de la cuenca Chira – Catamayo.	43
Cuadro 7. Evolución de los derechos mineros en la Región Piura.	48
Cuadro 8. Derechos mineros por provincias en la Región Piura.	48
Cuadro 9. Estratigrafía de la cuenca del río Quiroz.	52
Cuadro 10. Resultados de análisis de muestras de sectores mineralizados.	69
Cuadro 11. Ubicación de las estaciones de muestreo de sedimentos.	70
Cuadro 12. Método y digestión aplicada para la determinación de elementos en sedimentos.	74
Cuadro 13. Límites de calidad de suelos sugeridos por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía en ppm (mg/kg).	76
Cuadro 14. Estándares de Calidad de Agua (ECA). D.S. N° 002-2008-MINAM.	79
Cuadro 15. Parámetros medidos in situ en la cuenca del río Quiroz y Chira.	84
Cuadro 16. Aplicación de extractantes por fases para el método BCR.	90
Cuadro 17. Concentraciones de metales pesados totales en sedimentos en ppm de los ríos Quiroz y Chira – 2010.	95
Cuadro 18. Contenidos totales de los metales (ppm) en muestras de sedimentos superficiales, seleccionados en base a la mayor concentración, para la evaluación de movilidad geoquímica.	102
Cuadro 19. Abundancia relativa (%) de cadmio, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos de los ríos del área de estudio.	103

Cuadro 20.	Abundancia relativa (%) de arsénico, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.	104
Cuadro 21.	Abundancia relativa (%) de cobre, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.	106
Cuadro 22.	Abundancia relativa (%) de plomo, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.	107
Cuadro 23.	Abundancia relativa (%) de níquel, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.	108
Cuadro 24.	Abundancia relativa (%) de zinc, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.	109
Cuadro 25.	Abundancia relativa (%) de cromo, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.	110
Cuadro 26.	Abundancia relativa (%) de cobalto, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.	111
Cuadro 27.	Test de normalidad para la dispersión.	113
Cuadro 28.	Verificación de hipótesis de la dispersión.	114
Cuadro 29.	Test de normalidad para la biodisponibilidad.	115
Cuadro 30.	Verificación de hipótesis de la biodisponibilidad.	116
Cuadro 31.	Factor de contaminación.	118
Cuadro 32.	Distribución de concentración media porcentual de metales pesados por fases.	119
Cuadro 33.	Inversiones Privada y Minera 2002-2014.	125
Cuadro 34.	Conflictos sociales, según tipo.	127
Cuadro 35.	Conflictos socioambientales, según actividad.	128
Cuadro 36.	Conflictos sociales por estado, según región.	128
Cuadro 37.	Costos de análisis por fases por el método BCR.	129

LISTA DE FIGURAS	Pág.
Figura 1. Procesos de interacción sedimento – agua.	11
Figura 2. Abundancia de principales elementos en yacimientos de oro.	69
Figura 3. Distribución del muestreo de acuerdo a cota.	72
Figura 4. Temperatura de agua en puntos de muestreo.	81
Figura 5. pH en aguas de puntos de muestreo.	82
Figura 6. Conductividad eléctrica en aguas.	83
Figura 7. TDS en aguas de la cuenca del río Quiroz y Chira.	84
Figura 8. Esquema de extracción secuencial en tres etapas (BCR).	93
Figura 9. Arsénico bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.	96
Figura 10. Cadmio bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.	96
Figura 11. Plomo bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.	97
Figura 12. Cobre bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.	98
Figura 13. Mercurio bajo parámetros de la Junta de Andalucía.	98
Figura 14. Zinc bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.	99
Figura 15. Níquel bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.	99
Figura 16. Cromo bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.	100
Figura 17. Talio bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.	100
Figura 18. Cobalto bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.	101
Figura 19. Distribución de extracción secuencial del cadmio.	104
Figura 20. Distribución de extracción secuencial del arsénico.	105
Figura 21. Distribución de la extracción secuencial del cobre.	106
Figura 22. Distribución de la extracción secuencial del plomo.	107
Figura 23. Distribución de la extracción secuencial del níquel.	108
Figura 24. Distribución de la extracción secuencial del zinc.	109
Figura 25. Distribución de la extracción secuencial del cromo.	110

Figura 26.	Distribución de la extracción secuencial del cobalto.	111
Figura 27.	Concentración media porcentual de metales pesados por fases.	119
Figura 28.	Esquema de Análisis de sedimento por metales totales.	122
Figura 29.	Fases de los conflictos sociales.	124
Figura 30.	Inversión minera respecto al total de inversiones.	125
Figura 31.	Esquema de Análisis Químico por metales totales respecto al análisis de extracción secuencial por el método BCR.	131

LISTA DE FOTOS	Pág.
Foto 1. Prueba in situ de concentración de oro para su determinación de ley del mineral con puruña o platito lavador	62
Foto 2. Labor de acceso y extracción de mineral. Vista interior de galería estabilizada con estructura con madera de la zona	63
Foto 3. Patio de acopio de mineral extraído en operación minera artesanal	64
Foto 4. Pique para extracción de mineral de labores subterráneas con sistema de poleas	65
Foto 5. Reducción del tamaño del mineral con chancado manual. Se obtiene mineral de ½ pulgada. Sector Servilleta	65
Foto 6. Preparación mecánica de mineral aurífero con chancadora de quijadas	66
Foto 7. Toma de muestras de sedimentos de corriente - río Quiroz	72
Foto 8. Materiales empleados para la toma de muestras de sedimentos	73
Foto 9. Toma de parámetros fisicoquímicos en agua río Quiroz.	85

LISTA DE MAPAS

Mapa 1	Ubicación	40
Mapa 2	Cuencas Hidrográficas	44
Mapa 3	Zonas de Actividad Minera Artesanal	47
Mapa 4	Concesiones Mineras	49
Mapa 5	Geológico	51
Mapa 6	Sectores de Actividad Minera Artesanal con labores mineras	68
Mapa 7	Muestreo de sedimentos	71

RESUMEN

El crecimiento vertiginoso de la actividad minera artesanal en la Región Piura, alcanza niveles de preocupación, debido al manejo del mineral durante el proceso de explotación y la disposición de los desechos y relaves, como consecuencia se han generado conflictos sociales que centran el problema en contaminación ambiental, tanto así que el hecho simple de observar una operación minera, a los pobladores del entorno les genera una percepción de contaminación, lo cual no necesariamente es cierto. Cabe destacar que dichos conflictos han significado la paralización y retiro de algunas empresas en sus pretensiones de realizar actividad minera.

Una de las características de los conflictos es que no existe información técnica que pueda servir como base para centrar las discusiones y reclamos ambientales, por otra parte no se cuenta con una evaluación de los sedimentos de los ríos del contexto donde se desarrollan las actividades mineras artesanales identificando las formas químicas de los elementos potencialmente peligrosos. El presente trabajo evalúa el alcance de los sedimentos así como la forma química que se presentan los posibles metales peligrosos.

El estudio de los sedimentos está tomando relevancia para entendimiento del comportamiento de metales en sistemas acuáticos. Es conveniente recordar que existe una interfaz sedimento-agua. El análisis de sedimentos se ha usado ampliamente como un indicador medioambiental para evaluar la magnitud de la contaminación en un sistema acuático, cómo los sedimentos continuamente interaccionan con la fase líquida. Los sedimentos actúan como portadores y posibles fuentes de contaminación, comportándose como un reservorio de contaminantes. La movilización y disponibilidad de componentes dependen de procesos físicos, químicos y biológicos.

Este estudio puede coadyuvar a la resolución de conflictos generados por percepciones de contaminación ambiental, por parte de las poblaciones de un contexto minero o por los operadores mineros quienes podrían explicar mejor el alcance del riesgo de una contaminación ambiental.

Para comprender mejor el comportamiento de los metales pesados en la naturaleza, se realiza el análisis de extracción secuencial por el método BCR el mismo que permite determinar los

componentes químicamente activos o móviles, así como explicar la existencia de los contaminantes que se encuentran en la fase litogénica o fase difícil de formar parte de la columna de agua o de la cadena trófica. El análisis por especiación o extracción secuencial, permite determinar el comportamiento de los elementos potencialmente contaminantes que ocurren en la naturaleza.

Finalmente el estudio concluye que no obstante la existencia de actividad minera artesanal en la zona de estudio y que ésta se realiza de manera intensiva, el riesgo ambiental que representan los metales pesados y que están dispersos como consecuencia de dicha actividad, no son de riesgo para el ambiente, asimismo los elementos pesados se presentan mayormente en la fase litogénica, la misma que es bastante estable y que difícilmente puede precipitar para formar parte de la columna de agua.

PALABRAS CLAVE: minería artesanal, biodisponibilidad, metales pesados extracción secuencial, contaminación ambiental.

ABSTRACT

The rapid growth of artisanal mining activity in Piura region, concerned due to storage during mineral exploitation and disposal of waste and tailings were generated as a result social conflicts that focus the environmental pollution problem, so much so that merely observing a mining operation, the residents of the environment generates a perception of contamination, which is not necessarily true. Such conflicts have meant the shutdown and exit of some companies in their attempts to develop mining.

One characteristic of conflicts is that there is no technical information that may serve as basis for focus discussions and environmental claims, on the other hand you do not have an evaluation of river sediments context where artisanal mining is developed identifying the chemical forms of potentially dangerous items. This research evaluates the extent of sediment chemistry and evaluated so that potential hazardous metals are presented.

The study of sediments is taking relevance for understanding the behavior of metals in aquatic systems. It is worth remembering that there is a sediment-water interface. The sediment analysis has been widely used as an environmental indicator to assess the extent of contamination in a water system, how the sediments continually interact with the liquid phase. The sediments act as carriers and potential sources of contamination, acting as a reservoir of pollutants. The mobilization and availability of components depend on physical, chemical and biological processes.

This research can contribute to the resolution of conflicts generated by perceptions of environmental pollution by the surrounding towns or mining operators who could better explain the risk of environmental pollution.

To better understand the behavior of heavy metals in nature, sequential speciation analysis is performed by the BCR method for determining the chemically active or moving parts and explains the existence of the contaminants found in the lithogenic phase or complex phase for the column of water or the food chain. Sequential extraction, to determine the behavior of potentially contaminating elements occurs in nature.

Finally the research concludes that although there is artisanal mining in the study area, are no risk to the environment, also heavy elements are, mostly, in the lithogenic phase, which is quite stable and can hardly precipitate and form part water column.

KEYWORDS: artisanal mining, bioavailability, heavy metals, sequential extraction, environmental pollution.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Situación Problemática

El crecimiento vertiginoso de la actividad minera artesanal en la Región Piura, alcanza niveles de preocupación, debido al manejo del mineral durante el proceso de explotación, así como en la disposición de los desechos. Se debe destacar que este fenómeno responde a variables de coyuntura tales como el precio internacional del oro, la relativa facilidad en el procesamiento y obtención del mineral, así como la respuesta autogestionaria a la necesidad de la supervivencia. Sin embargo la informalidad con la que se vienen desarrollando las actividades así como la falta de control ambiental hace que potencialmente se pueda estar generando un espacio de alta contaminación que incluso podría ser irreversible de agudizarse el problema (DREM – Piura, 2005).

Parte de la población en la zona de estudio ha encontrado una oportunidad económica en la explotación del oro de manera artesanal, entendiéndose tal situación a la falta de conocimiento y preparación para el desarrollo de la actividad minera.

Como consecuencia de los trabajos realizados por mineros artesanales, principalmente se han generado conflictos sociales que centran el problema en contaminación ambiental, el mismo que en la mayoría de casos no se encuentra caracterizado, tanto así que el hecho simple de observar una operación minera, a los pobladores del entorno les genera una percepción de contaminación, lo cual no necesariamente es cierto.

Cabe destacar que dichos conflictos han significado la paralización y retiro de algunas empresas en sus pretensiones de realizar actividad minera, sin embargo, en la

zona que corresponden a parte de la cuenca media hidrográfica del río Chira, los pobladores han aceptado de forma práctica el desarrollo de la actividad minera de manera artesanal y que en la mayoría de casos ha pasado a sustituir a su actividad principal que es la de ganadería caprina y que en otros casos están subsistiendo ambos en forma paralela (Villas-Bôas & Aranibar, 2003).

Una de las características de los conflictos es que no existe información técnica que pueda servir como base para centrar las discusiones y reclamos ambientales, por otra parte no se cuenta con una evaluación de los sedimentos, ni línea base de los ríos del contexto donde se desarrollan las actividades mineras artesanales identificando las formas químicas de los elementos potencialmente peligrosos, en tal sentido es que se propone realizar una evaluación de los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira en la zona de influencia de las actividades mineras artesanales, para luego de realizar los análisis químicos de los sedimentos de corriente, evaluar la forma química que presentan los posibles metales peligrosos (De Echave, et. al., 2009).

1.2. Formulación del Problema

La geología de la zona, muestra un potencial de yacimientos de oro y cobre entre otros, que por la naturaleza de su origen están asociados a metales pesados, que cuando se dispersan tienden a distribuirse en función a los parámetros fisicoquímicos y al ambiente que los alberga. (Quispe, et. al., 2006). Asimismo el comportamiento químico de dichos metales pesados podría alterar el ecosistema estando dispuestos incluso en forma biodisponible en los sedimentos. (Förstner, 1993, Prusty, et. al., 1994, Usero, et. al., 1997).

Es posible que dichos metales ocurran en niveles que puedan superar lo mínimamente permitido, por lo que es importante definir las características de los elementos distribuidos puesto que en algunos casos, estos son bioacumulables (Fanfani, et. al., 1997). Por lo que corresponde realizar las siguientes interrogantes:

1.2.1. Problema General

¿Cuál es el riesgo ambiental que representa los metales pesados dispuestos en sedimentos de corriente de los ríos Quiroz y Chira que son generados por la actividad minera artesanal?

1.2.2. Problemas Específicos

¿En qué fases químicas se dispersan los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira que son generados por la actividad minera artesanal?

¿Cómo es la dispersión geoquímica de los metales pesados en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, generados por la actividad minera artesanal?

¿Es posible que la identificación de las fases químicas de los metales pesados de sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, pueda ser usada como componente de la herramienta de gestión ambiental?

1.3. Justificación Teórica

Para el estudio ambiental y la determinación de metales pesados en sistemas acuáticos, los sedimentos son buena fuente para determinar la contaminación de determinadas zonas. Estos sedimentos pueden ser estudiados para la determinación de la concentración total de metales que nos informará el grado de contaminación. Además, existe la extracción secuencial o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal. El estudio de extracción secuencial permite contar con información respecto a la biodisponibilidad de los metales en el ambiente.

Para estimar la removilización de los metales pesados desde los sedimentos bajo pequeños cambios en las condiciones ambientales es de gran utilidad determinar las diversas formas químicas en que se encuentran, así como el tipo de sustrato al que se hallan asociados los cationes metálicos en los sedimentos (Rosental, et. al., 1986, Usero, et. al., 1997).

Esta técnica de extracción química secuencial se aplica extensamente en estudios medioambientales, aunque su capacidad para separar metales pesados o definir fracciones geoquímicamente no es perfecta, pero resultan útiles para entender el comportamiento químico y biodisponibilidad de metales en los sedimentos (Förstner 1993, Prusty, et. al., 1994, Usero, et. al., 1997).

El uso de la técnica en mención puede aclarar en mejor magnitud el grado de riesgo de un ambiente con metales. A través de formas químicas se puede diferenciar el grado de toxicidad que tiene una muestra que no necesariamente se aprecia cuando se realiza un análisis químico por metales totales. (Rosental, et. al., 1986).

1.4. Justificación Práctica

La geoquímica ambiental es el estudio de la distribución e interacciones mutuas de los elementos químicos en rocas, aguas, suelos, atmósfera y biosfera, su impacto en el hombre y la biota. Un rol importante de la geoquímica ambiental es identificar el origen de la contaminación (geogénica o antropogénica), las condiciones y formas de migración, las formas de ocurrencia (fases químicas), valores de toxicidad, el riesgo y condiciones de acumulación y la redistribución en los componentes del ambiente geológico. (Bodis & Rapant, 2000), tomado de Chira, 2010.

Debido a que la técnica puede explicar el comportamiento de los metales pesados en los sistemas acuáticos, su movilidad, asimismo la forma química en el ambiente, es posible que también pueda explicar que algunos elementos no necesariamente se presentan en el ambiente como contaminantes, lo que puede coadyuvar con la solución de conflictos socioambientales, atribuidos a metales pesados analizados de manera total.

El Perú aún no cuenta con marco normativo respecto a estándares de calidad de sedimentos, no obstante se conoce por literatura, con la técnica de extracción secuencial en suelos, por lo que creemos que esta propuesta puede explicar de mejor manera el comportamiento de los elementos químicos potencialmente contaminantes de forma gráfica y podría cuestionar paradigmas respecto a algunos elementos químicos.

Este estudio puede coadyuvar a la resolución de conflictos generados por percepciones de contaminación ambiental, por parte de las poblaciones de un contexto minero o por los operadores mineros quienes podrían explicar mejor el alcance del riesgo de una contaminación ambiental.

1.5. Objetivos

El presente estudio abundará el conocimiento respecto que los sedimentos fluviales contienen minerales solubles, insolubles y otros, resistentes a la erosión sin llegar a disolver e ingresar al ciclo hidrológico de los ríos Quiroz y Chira, por lo cual se tendrá los siguientes objetivos a estudiar.

1.5.1 Objetivo General

Determinar el riesgo ambiental que representan los metales pesados dispuestos en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, generados por la minería artesanal.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Determinar las formas químicas en las que se dispersan los metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira.
- Determinar la dispersión de los metales pesados en sedimentos a lo largo de los ríos Quiroz y Chira, generados por la actividad minera artesanal.
- Demostrar que el estudio por extracción secuencial puede ser usado como componente de herramienta de gestión ambiental.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Marco Filosófico o epistemológico de la investigación

El estudio geoquímico de los sedimentos se puede realizar mediante la determinación del contenido total de metales, que proporciona una evaluación del nivel de contaminación, sin embargo esta información podría ser incompleta si en torno a la concentración se cuenta con detonantes activos físicos que coadyuvan a una dinámica química, la misma que puede ser caracterizada mediante estudios de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal, la misma que puede brindarnos información de la biodisponibilidad. En el análisis por fracciones, la fracción de metal más móvil es la adsorbida como ion intercambiable, lo que representa un riesgo de contaminación debido a la liberación de metales a las aguas, bajo condiciones naturales (Förstner, 1987; Chen, et. al., 1996).

Es decir, que determinar el contenido total de metales pesados en sedimentos de ambientes donde habitan personas y existe actividad agrícola es importante por el riesgo existente de que estos se acumulen en el suelo. Sin embargo el contenido total del metal se encuentra distribuido en distintas fracciones o formas químicas. Por lo tanto la medición del contenido total es un criterio insuficiente para evaluar el verdadero riesgo, debido a que la movilidad de los metales pesados y su biodisponibilidad para las plantas depende de la forma química en la que se encuentren asociados (Scancar, et. al., 2000).

La importancia del estudio de las fracciones químicas en las cuales se encuentran los metales pesados en los biosólidos, radica en que se establece su nivel de biodisponibilidad dependiendo de la estabilidad de cada especie química en condiciones ambientales. Cuando un metal se encuentra enlazado débilmente a una forma química, su índice de disponibilidad es alto porque el metal puede ser

solubilizado con ligeros cambios en las condiciones ambientales del suelo, como una reducción del pH o del potencial rédox (Alloway, 1995).

Cuando los metales se encuentran unidos fuertemente a la estructura química su estabilidad es muy alta y para que se conviertan a formas solubles se necesitarían condiciones ambientales muy drásticas, que normalmente no ocurren en la naturaleza. Si la mayor concentración de los metales se encuentra en esta fracción, indica una muy baja biodisponibilidad y en consecuencia el peligro de toxicidad se reduce. Esta información sólo es posible obtenerla con un estudio por extracción secuencial (Pérez-Cid, et. al., 1999).

La extracción secuencial química ha sido definida, en forma general, como el proceso de identificación y cuantificación de las formas químicas de un mismo elemento en una muestra dada (Hlavay, et. al., 2004). Para realizar la extracción química, comúnmente se emplea un procedimiento de extracción, simple o secuencial.

Para el presente trabajo se aplica el procedimiento de extracción secuencial, en la que diferentes extractantes químicos son aplicados secuencialmente a una misma muestra de sedimentos y cada etapa evidencia condiciones más drásticas de extracción con respecto a la anterior.

Las tres fracciones, denominadas fracción soluble en ácido, fracción reducible y fracción oxidable, se liberan por extracción secuencial en condiciones operativas bien definidas utilizando sucesivamente ácido acético, clorhidrato de hidroxilamina y peróxido de hidrógeno (Tokalioglu, et. al., 2000).

2.2. Antecedentes del problema a investigar

2.2.1. Antecedentes Internacionales

Debido al desarrollo tecnológico, es posible medir concentraciones bajas de metales en el medio ambiente, por lo que se ha hecho notable el uso de métodos indirectos, así se puede destacar el método de Extracción Química Secuencial (EQS), entre

otros, que se vienen usando como herramienta para el mejor entendimiento del comportamiento de los elementos contaminantes.

El año 2000, Jana Kubova, publicó el trabajo “Utilization of Selective Extraction Techniques for Element Speciation in Soils and Sediments – Critical Evaluation of the Contemporary State”, donde se destaca el interés por realizar la Extracción secuencial en sedimentos debido a que la tendencia de un elemento a ser acumulado por organismos, depende en particular a la capacidad de un sistema agua-sedimento para reabastecer oligoelementos eliminados de solución, por procesos bióticos y abióticos. Componentes sólidos en sedimentos definen los niveles disueltos de estos elementos a través de reacciones de adsorción/desorción y precipitación de disolución. Por lo tanto, la identificación particular de las especies metálicas traza, tiende a explicar mejor que cualquier concentración total elemental, a fin de evaluar el impacto ambiental de un contaminante determinado en un sistema de sedimentos contaminado.

El año 1997, Encabo, et. al., publicaron el trabajo, “Evaluación de la Dispersión de Metales pesados en suelos del entorno de una mina mediante el método de Especiación Secuencial Química”, donde se efectúa un estudio de especiación química secuencial de Cu, Cd, Cr, Ni, y Pb en suelos del entorno de una mina abandonada de calcopirita. Destaca que como consecuencia del estudio se aprecia la tendencia de asociación de Cu hacia la materia orgánica y/o sulfuros en fases amorfas mientras que el cobre integrante del sulfuro mineral originario de la mineralización y movilizado por dispersión mecánica aparece en fracción residual. El Cd y Pb presenta formas de mayor disponibilidad en los suelos ubicados en las zonas de mayor oxidación, cercanas a la escombrera. Ni y Cr aparecen fundamentalmente en fracción residual.

2.2.2. Antecedentes nacionales

En el Perú, no existen investigaciones sobre la caracterización e identificación de las formas geoquímicas de sedimentos en la zona de estudio, sin embargo se tienen trabajos realizados con técnicas de extracción en algunos lugares del país.

El año 2003 se realizó el estudio Distribución de metales pesados en agua y sedimentos y sus efectos sobre la vida acuática en la cuenca superior del río Santa desarrollado por Jara, M, para tesis de Maestría de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima. El objeto principal fue investigar la distribución de metales pesados y sus efectos sobre la flora acuática en el área de la cuenca superior del río Santa, asimismo en las conclusiones se destaca que en la cuenca superior del río Santa y en los tramos afectados por la minería, están presentes niveles elevados de arsénico y metales pesados tanto en la columna de agua como en los sedimentos, además, si bien los criterios de calidad de vida acuática crónica no fueron excedidos en la mayoría de los sitios principales de muestreo, las comunidades del fitoplancton y perifiton fueron deteriorados.

Así mismo el procedimiento de extracción química secuencial, es una herramienta útil para relacionar traza de metales a especies mineralógicas. Cada elemento tóxico fue referido a fases mineralógicas específicas, resultando de interés en la caracterización de la contaminación natural o antropogénica de sedimentos y en la evaluación del impacto ambiental de los relaves y desechos abandonados de mina.

El año 2008, Landauro, E., desarrolló la tesis de maestría Evaluación del riesgo ambiental por lixiviado de metales en residuos mineros y suelos empleando cuatro métodos de extracción secuencial, cuyo objetivo fue evaluar el riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos y clasificarlos de acuerdo al riesgo ambiental. La clasificación se realiza de acuerdo a la concentración de los elementos tóxicos siguientes Cd, Cr, Pb, Zn, Fe, Mn, As, Ni y Co, en su lixiviado, así como para determinar la forma o especie geoquímica en que se encuentran estos elementos tóxicos en las matrices de residuos y suelos estudiados. El trabajo de investigación compara cuatro métodos de extracción secuencial de muestras de cuatro países uno de ellos el Perú que corresponde a muestras de lodos de flotación.

El año 2010 fue publicado la tesis Especiación Química Secuencial de metales pesados en la cuenca del río Torres-Vizcarra, departamento de Ancash por Chira, J, cuyo objetivo fue dar a conocer los niveles de dispersión de los metales pesados en la cuenca de estudio, así como conocer los niveles de abundancia de los metales

pesados con la metodología de especiación química secuencial, a fin de determinar el impacto generado por la minería.

Respecto a la zona de trabajo, el año 2005, se ha publicado un estudio “Caracterización Hídrica y Adecuación entre la Oferta y la Demanda, Caracterización Territorial y Documentación básica, desarrollado en el marco del Proyecto Binacional Catamayo–Chira y realizado por el Consocio Asesores Técnico Asociados S.A., Universidad Nacional de Piura y la Universidad Nacional de Loja. En el acápite que corresponde a la Contaminación del agua, suelo y aire, realiza una breve descripción cualitativa respecto de la contaminación de los medios físicos tales como aire, agua y suelo, destacando mayormente la contaminación relacionada a las aguas servidas provenientes de los desagües que van directamente a los ríos, así mismo destacan que la Cuenca Catamayo-Chira no cuenta con ningún programa de gestión ambiental.

Se debe destacar también que la cuenca en mención no se caracteriza precisamente por la predominancia industrial, por lo que los focos de contaminación industrial serían muy escasos.

2.3. Bases Teóricas

2.3.1. Química de los sedimentos

El estudio de los sedimentos está tomando relevancia para entendimiento del comportamiento de metales en sistemas acuáticos. Es conveniente recordar que existe una interfaz sedimento-agua (CENMA, 2010). Estudiar la calidad de agua evaluando los componentes físicos y químicos de un sistema permite conocer de manera instantánea la condición del recurso faltando incorporar la temporalidad en la evaluación, siendo posible a través de la incorporación del estudio de los sedimentos.

El análisis de sedimentos se ha usado ampliamente como un indicador medioambiental para evaluar la magnitud de la contaminación en un sistema acuático, cómo los sedimentos continuamente interaccionan con la fase líquida. Los sedimentos actúan como portadores y posibles fuentes de contaminación,

comportándose como un reservorio de contaminantes (Calmano & Förstner, 1996). Bajo determinadas condiciones físicas y químicas estos pueden tener efectos adversos sobre la biota la cual serviría de bioindicadora, como también transfiriendo compuestos tóxicos a lo largo de la cadena trófica por bioacumulación (U.S. EPA, 1998), como por ejemplo metales pesados (ver figura 1). La movilización y disponibilidad de componentes dependen de procesos físicos, químicos y biológicos. Estos dependen en gran medida del intercambio de masa en la interfase sedimento-columna de agua.

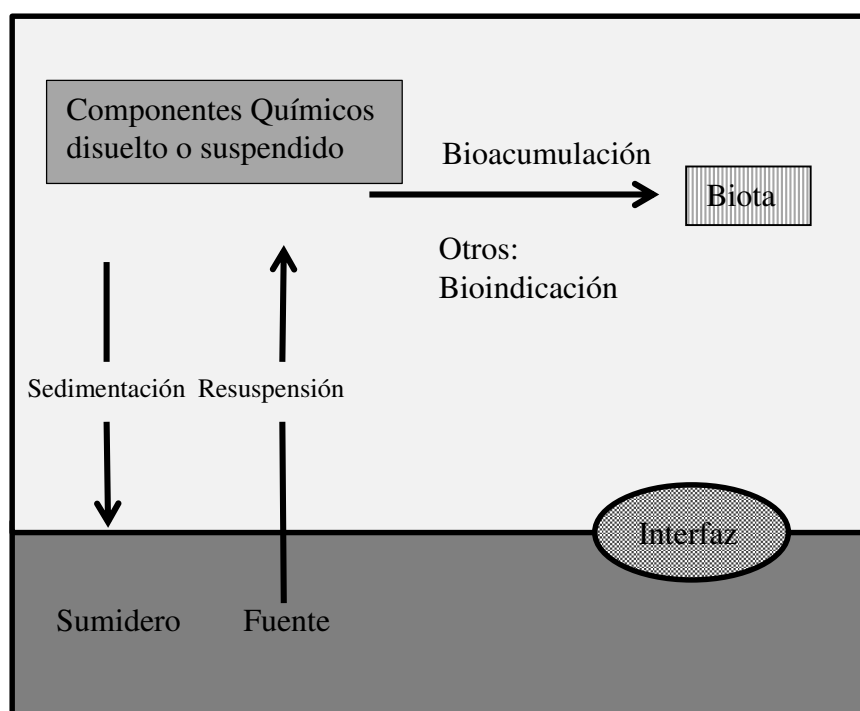


Figura 1. Procesos de interacción sedimento – agua

Fuente. Modificado de Buffle & De Vitre, 1994. Tomado de Análisis de la composición físico química de los sedimentos fluviales y su relación con la disponibilidad de metales en agua.

Los sedimentos del material particulado, permiten almacenar diferentes especies químicas, tanto metales como otro tipo de contaminantes, influyendo en la composición del agua superficial. Además del movimiento del material particulado a través de la columna de agua, también provoca un flujo de formas químicas desde los sedimentos hacia la solución natural.

Se debe considerar también la hidrodinámica del sistema que permite establecer las condiciones de transporte de las partículas en la zona de interfaz y sus posibles repercusiones en la columna de agua. Por ejemplo en el caso de los metales pesados, los procesos químicos básicamente determinan la disponibilidad de los solutos de ser transferidos desde los sedimentos a la columna de agua, pero la turbulencia controla la existencia de vórtices que perturban la capa límite difusiva, forzando tasas de intercambio mayores que las que se tendrían por efecto puramente molecular.

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales, los que nos permiten conocer, de no haber existido la actividad humana, qué tipo de suelo atraviesa un cauce de agua. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , mientras que otros se hallan a niveles de trazas, como es el caso de los metales pesados, siendo algunos de ellos necesarios para el correcto desarrollo de los microorganismos, plantas y animales. La atención que merecen los metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápido acumulación por los organismos vivos.

Los contaminantes orgánicos y los metales pesados no se eliminan de los ecosistemas acuáticos en forma natural debido a que no son biodegradables (Förstner & Wittmann, 1981). Los metales pesados en los sistemas acuáticos como los ríos tienden a formar asociaciones con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción quelación, formación de combinaciones químicas, etc., acumulándose principalmente en los sedimentos (Förstner & Wittmann, 1981).

2.3.2. Sedimentos y metales pesados

Los sedimentos se forman por acumulación de materiales de origen detrítico, químico u orgánico, resultantes de la erosión de rocas, precipitación de elementos disueltos en el agua, acumulación de materia orgánica; depositándose al disminuir la energía del fluido que los transporta (agua o viento). Su composición depende de los

materiales que los originan por los diferentes procesos de denudación u otros generados por el hombre. (Mc Bride, 1994; Domenech, 1977), tomado de CENMA, 2010.

La composición química de un sedimento, es el resultado de componentes orgánicos e inorgánicos, estos últimos son generados en el proceso de erosión de las rocas, materiales sueltos y consolidados, así como el resultado de compuestos generados por la precipitación de sales disueltas (sulfatos, carbonatos y sílice). (CENMA, op cit)

En la etapa inicial, el comportamiento químico de un sedimento está determinada por los procesos de meteorización que lo han originado y del fraccionamiento mecánico (lavado) por efecto del transporte y la deposición. Pudiendo ser modificada la composición original, como consecuencia de procesos de diagénesis, litificación y metamorfismo (Huerta, 2006).

2.3.3. Origen y composición química de los sedimentos

Por el modo de transporte, los sedimentos pueden ser de material disuelto, suspendido y depositado, siendo determinando el tamaño de la partícula y la turbulencia de la corriente. Es importante destacar a las partículas en suspensión puesto que están suspendidas por la dinámica del agua y su traslado o permanencia están directamente asociados a la velocidad de la corriente o por el proceso mecánico que generan las partículas de mayor tamaño en su decantación por gravedad.

La decantación se hará de manera sistemática, primero los de mayor peso y tamaño luego los componentes más finos, sin embargo incrementando el flujo habrá partículas que continuarán en su posición original debido al comportamiento cohesivo específico de partículas finas. Dichas partículas pueden contener elementos tóxicos como metales pesados, o servir como nutrientes o ser de naturaleza orgánica. Los metales pesados en los sedimentos están asociados a las partículas de tamaño menores a 2 mm, con carga negativa que intercambian cationes y dada su gran área superficie/volumen son altamente reactivas. La fracción arcilla generalmente contiene cuarzo, feldespatos, óxidos de hierro y carbonatos, además de los minerales

arcillosos. Los contaminantes y nutrientes están adsorbidos sobre las partículas a la forma de material orgánico, carbonatos y sulfuros, incluida en la matriz mineral de minerales específicos tales como apatita o fosfato de calcio, silicatos y otros no alterables. (CENMA, 2010).

La línea base de un sedimento, representado por el material litogénico, dependerá de sus características geológicas, climáticas y biológicas-vegetación. (Ayers & Westcot, 1994).

2.3.4. Propiedades químicas de la superficie de los sedimentos

En forma general, los mecanismos de adsorción presentes en la interfase sólido-líquido, se pueden clasificar de la siguiente manera:

- a. Adsorción física, debido a fuerzas no específicas de atracción (tales como las fuerzas de Van der Waals) que involucran las nubes electrónicas tanto del metal como del adsorbente.
- b. Adsorción electrostática (intercambio de iones) debido a la atracción por fuerzas de Coulomb entre la carga del soluto.
- c. Adsorción específica, resultado de las fuerzas de atracción responsable de los enlaces químicos a sitios específicos de la superficie del adsorbente.
- d. Coprecipitación o formación de solución sólida, cuyo resultado puede conducir a la remoción de la especie metálica desde la solución.

Los procesos de adsorción son influenciados por las características físicas y químicas de la solución natural. El pH, potencial redox, temperatura, concentración de agentes complejantes, concentración de elementos traza, especiación de éstos, propiedades enlazantes, fuerza iónica, composición y propiedades de la superficie, son factores significativos en la asociación de la interfase. Sin embargo, el factor más relevante en esta interacción es el pH, por ejemplo los iones metálicos que se hidrolizan a pH

inferior a 8,5 pueden ser adsorbidos por el material particulado (Förstner & Solomons, 1980).

La composición de los sedimentos es altamente heterogénea e incluye tanto minerales como materia orgánica. Los metales ingresan a través de procesos de precipitación, intercambio iónico, coprecipitación y adsorción. Ciertas formas de metales son resistentes al intercambio con el agua, manteniéndose estables por largos períodos de tiempo (entre éstos se destacan los provenientes de restos rocosos y de matriz arcillosa). En los sedimentos puede haber removilización de especies hacia la columna de agua, porque los procesos químicos están fuertemente determinados por la degradación de materia orgánica que origina una secuencia de reacciones de óxido-reducción. Esta secuencia redox se origina al reaccionar la materia orgánica (en exceso) con el oxígeno, nitratos, sulfatos y bicarbonatos (proceso que remueve el oxígeno disuelto) dando lugar a la formación de especies reducidas (anhídrido carbónico, amonio, sulfuros y metano). Dichos productos a la forma soluble se movilizan a la columna de agua. Ejemplos típicos son las transformaciones que experimentan las especies oxidadas de hierro y manganeso, que en ambientes sedimentarios son reducidos y transformados en especies solubles e ingresan a la solución.

Las actividades productivas, tales como la minería metálica y la agricultura, podrían modificar la calidad de los sedimentos repercutiendo en la calidad del agua superficial en los ríos.

2.3.5. Metales pesados en sedimentos

Se estima que más del 90% de la carga metálica de una corriente fluvial se halla en las partículas en suspensión del agua y en los sedimentos (Calmano, et. al., 1993), por otro lado dichas partículas en suspensión en las aguas, consisten en minerales de arcilla, óxidos e hidróxidos de hierro y/o manganeso, carbonatos, sustancias orgánicas (ácidos húmicos) y materiales húmicos biológicos (algas y bacterias). La estabilidad de metales pesados está relacionada a estos compuestos que son factores que determinan la movilidad y biodisponibilidad de metales.

De modo convencional la calidad de un sistema acuático ha sido controlada, considerando las concentraciones de metales pesados en las aguas; sin embargo hoy en día, dicho control solo viene a formar una parte incluso puede verse alterado por la variabilidad del caudal y el incremento de los contaminantes (Bubb & Lester, 1994). Por consiguiente los análisis de contaminantes en sedimentos toman cada vez mayor interés para obtener las concentraciones totales y posteriormente realizar una especiación secuencial para determinar si los metales pueden liberarse fácilmente bajo condiciones normales en la columna del agua.

Los factores que condicionan la acumulación y disponibilidad de los metales pesados en el suelo son:

- pH: es un factor esencial, ya que determina la solubilidad.
- Estructura: el tipo de estructura puede favorecer o impedir la permeabilidad del suelo y por lo tanto el movimiento de la solución del suelo, la cual puede contener metales pesados.
- Tipo de arcillas: los factores que influyen en la adsorción de los metales pesados por los minerales de arcilla son la naturaleza del silicato (fundamentalmente la fuerza del enlace interlaminar), densidad de carga laminar (siendo la adsorción directamente proporcional a la densidad de carga) y la naturaleza de los cationes de cambio.
- Materia orgánica: reacciona con los metales formando complejos y quelatos, los cuales migran con mayor facilidad a lo largo del perfil. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos y quelatos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y difusión.
- Potencial redox: condiciona la solubilidad de los elementos metálicos, ya que al cambiar su estado de oxidación pueden quedar disponibles o asimilables, pudiendo incluso volverse tóxicos.

- Óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso no cristalinos: juegan un papel importante debido a su capacidad de retener a los metales pesados.
- Carbonatos: la presencia de carbonatos condiciona el pH en el suelo. El CaCO_3 lo mantiene en torno a 8,0 y 8,2 y el Na_2CO_3 entre 10 y 10,5. En estos rangos de pH la mayoría de los metales pesados tiende a precipitar.
- Salinidad: el aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de algunos metales pesados. El cloruro puede formar complejos solubles estables con metales pesados tales como Cd, Zn y Hg.

La tabla de Plant y Raiswell (1983) muestra la movilidad de los metales pesados y elementos asociados en función de las condiciones de pH y Eh (ver Cuadro 1.)

Cuadro 1. Movilidad relativa de los metales pesados según el Eh y pH del suelo.

Movilidad	Oxidante	Acido	Neutro y alcalino	Reductor
Alta	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		
Media	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
Baja	Pb	Pb	Pb	
Muy baja	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

Fuente. Consejería de medio ambiente de la junta de Andalucía (1999)

2.3.6. Toxicidad de los metales pesados

La importancia de estudiar los metales pesados en sedimentos se debe a la toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Los efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, sin embargo tienen una incidencia muy importante en el largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, debido a que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que acaban manifestándose. La toxicidad de los

metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica es absorbido más fácilmente que cuando se encuentra en su forma elemental. La posibilidad de su oxigenación y retención por los diversos órganos aumentan si éstos se hallan en forma finamente reducida.

Desde el punto de vista biológico, se distinguen dos grupos de metales pesados, los que son requeridos por el organismo en pequeñas cantidades, pero que pasado cierto umbral se hacen tóxicos como el Co, Cr, Mo, Mn, Se y Zn, y los metales pesados que no tienen función biológica conocida y que se acumulan en los organismos vivos, además, su presencia en determinadas cantidades produce disfunciones en los organismos vivos y resultan altamente tóxicos y son principalmente Cd, Hg, Pb, Sb, Bi. Los metales pesados más tóxicos son el Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se y Zn. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen litogénico a partir de los minerales que por causas de erosión, lluvias, etc. son arrastrados al agua. La actividad productiva y los residuos domésticos son fuentes importantes de contaminación, puesto que los aportan metales al aire, agua y suelos. (Álvarez, 2004).

Las actividades humanas producen diferentes tipos de vertidos que incrementan la concentración de los metales pesados en los sedimentos fluviales. Según su forma de asociación, los metales son susceptibles o no, a solubilizarse durante las modificaciones fisicoquímicas estacionales (estiaje, crecida, etc.). La desoxigenación de las capas profundas durante el verano, ocasiona la reducción química de los óxidos asociados a la fase sólida, produciendo así, la disminución de la concentración de Fe y Mn en el sedimento. La reducción de estos dos elementos puede ocasionar la solubilización de ciertos metales adsorbidos en el sedimento como el Zn, Cr y Ni. (Álvarez, op cit).

Los sedimentos pueden actuar como portadores de fuentes de contaminación, puesto que los metales pesados pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales, como el pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos. Diversos estudios muestran el poder quelatante del ácido etildiaminotetraacético (EDTA), que es capaz de disolver metales que se encuentran en los sedimentos e incorporándolos a la columna de agua. Por lo que el

análisis de metales pesados en sedimentos permite detectar la contaminación que puede escapar al análisis de las aguas y también proporciona información acerca de las zonas críticas del sistema acuático. Por otro lado en el análisis sólo ciertas formas químicas son tóxicas para los organismos, estas incluyen iones libres y metales liposolubles, por lo que el estudio en la fracción biodisponible o móvil de metales ligados a sedimentos es más importante que la concentración total del metal en las corrientes fluviales.

La concentración de metales pesados puede tener efectos positivos o negativos sobre los seres vivos. Algunos de ellos, en determinadas concentraciones siempre menores al 0,01% de la masa total del organismo, son elementos esenciales para la vida, así el V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn lo son para el hombre, sin embargo, pequeñas variaciones de sus concentraciones, tanto disminuciones como incrementos, pueden producir efectos nocivos, a veces graves, crónicos e incluso letales sobre los seres vivos. Iguales efectos nocivos pueden ser causados por otros metales traza, no esenciales, que de forma natural o, principalmente, como consecuencia de la actividad humana, se encuentran actualmente en el medio ambiente de forma accesible. (Rosas, 2005).

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático:

- a. La vía atmosférica, se trata de la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales).
- b. La vía terrestre, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales.
- c. La vía directa, son las vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.), los metales pesados están presentes como resultados de la acción de procesos naturales y antropogénicos. Así, se distingue entre un origen natural de metales pesados y otro antropogénico. En la práctica la distinción entre una contaminación de origen industrial, doméstico o natural y la producida por actividades mineras resulta difícil de discernir. (Álvarez, op cit).

Desde un punto de vista teórico, el contenido de metales pesados en el suelo, debería ser función de la composición del material parental y de los procesos edáficos que ocurren en el suelo, sin embargo, es la actividad antropogénica es la que los incrementa de manera considerable. (Álvarez, op cit).

Los elementos traza, considerados como los de mayor riesgo de toxicidad para la vida en general tienen las siguientes características.

2.3.7. Arsénico

El arsénico es, de todos los elementos traza, al que se le debe tener mayor atención en los estudios de contaminación, debido a su extrema toxicidad. Se presenta bajo una gran diversidad de compuestos con grados de toxicidad muy variables. Sus formas más tóxicas son muy poco frecuentes en los suelos. Es un elemento esencial para el desarrollo de algunos organismos y promueve el crecimiento en ciertos animales.

El arsénico es poco móvil en los suelos. La concentración de arsénico disuelto disminuye en condiciones reductoras. En medios oxidantes, el AsO_4^{3-} es un anión débilmente soluble con comportamiento de ácido débil que tiende a ser ligando de unión y formar sales insolubles (Bohn, et. al., 1985).

A diferencia de la mayoría de los metales pesados, las variaciones de pH afectan poco su solubilidad. Su disponibilidad disminuye al aumentar los oxihidróxidos de Fe y Al.

Las concentraciones altas de As en el medio ambiente se deben a la presencia de sulfuros y sulfoarseniuros, principalmente arsenopirita. En los suelos se encuentra como As^{5+} y As^{3+} , éste último es más tóxico que el primero. Su oxidación está influenciada por la materia orgánica y los óxidos de Fe y Al.

El As puede sufrir metilación por los microorganismos del suelo formando compuestos volátiles, como el CH_3As , y constituyendo una importante vía de eliminación del As. La intensidad de la metilación depende de determinados parámetros del suelo: temperatura, potencial redox y pH.

En suelos arenosos el As es cinco veces más biodisponible que en los arcillosos. (Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía –CMAJA, 1999).

Luego de la ingesta de As en el cuerpo humano, aprox. el 50% es excretado por la orina y una pequeña porción es excretada por las heces, piel, cabello, uñas y pulmones. La gente que bebe agua contaminada con As generalmente muestra lesiones arsenicales de piel, las cuales son una tardía manifestación de la toxicidad de As. Una amplia exposición al agua contaminada por As puede dejar varios daños como conjuntivitis, hiperqueratosis, hiperpigmentación, enfermedades cardiovasculares, disturbios en el sistema nervioso y periférico cardiovascular, cáncer a la piel y gangrena, leucomelanos, etc. (Chira, 2010).

2.3.8. Cadmio

Se trata de un metal pesado de muy alta peligrosidad, dada su elevada capacidad de acumulación en los organismos y su fuerte toxicidad. Sin embargo no es un elemento necesario para los organismos.

Es sensible al pH en la solubilidad del Cd; su retención, por la fase sólida, aumenta fuertemente al incrementarse el pH. Tiende a ser más móvil que la mayoría de los metales pesados.

Su comportamiento es similar al Ca^{2+} (Bohn, et. al.,) y está ligado al Zn (Alloway, 1995). Los suelos con carbonato de calcio (CaCO_3) adsorben el Cd y reducen

sensiblemente su biodisponibilidad. Al aumentar la materia orgánica y la capacidad de cambio del suelo se incrementa la adsorción del Cd.

Con la materia orgánica forma complejos menos estables que los de otros metales pesados, como el Pb o Cu. Los óxidos de Fe también adsorben al Cd.

La forma más usual de presentarse el Cd disuelto en la solución del suelo es como Cd^{2+} , pero también puede encontrarse formando iones complejos: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, junto a complejos orgánicos. La forma más frecuente de precipitación es como otavita (CdCO_3).

El origen más frecuente de Cd son los sulfuros de cinc, concretamente la esfalerita y la greenockita. Como fuente de contaminación son las actividades mineras tipo Zn-Cu-Pb y las fundiciones de Pb y Zn.

Se presenta en pequeñas cantidades en la corteza terrestre y en los materiales originales que dan origen a los suelos 0,03-0,2 mg/kg. (CMAJA, op cit).

2.3.9. Cromo

Es un elemento esencial para los organismos. El Cr puede presentarse bajo diferentes estados de oxidación en los suelos, sus formas más estables son el Cr^{3+} y el Cr^{6+} , siendo el primero el más estable. El Cr^{3+} es poco tóxico y es relativamente inmóvil, mientras que el Cr^{6+} es muy tóxico y móvil con facilidad en los suelos porosos y con pH de moderado a alto, por lo que llega a estar presente en el horizonte subsuperficial de los suelos contaminados. La movilidad del Cr aumenta al disminuir el pH, pero es mucho menos sensible a las variaciones del pH que el Pb, Zn, Cd y Co. El Cr (IV) existe como anión, es un oxidante fuerte y tiene una marcada tendencia a reducirse (sobre todo en presencia de materia orgánica y de óxidos de Mn) en grandes concentraciones (Bohn, et. al., 1985). (CMAJA, op cit).

2.3.10. Cobre

El cobre es uno de los elementos más importantes para las plantas y los animales. El exceso de Cu puede producir deficiencia de Zn y viceversa. Las formas asimilables por las plantas son el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ para los suelos ácidos y como hidróxido de cobre (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en los neutros y alcalinos. El Cu es fuertemente fijado en los suelos y por tanto es un metal muy poco móvil y muy poco sensible a los cambios de pH. La materia orgánica y los óxidos de Fe y Mn son los parámetros más importantes para la adsorción del Cu.

Son muy numerosos los minerales que por alteración liberan Cu, como son los sulfuros, sulfatos, sulfosales y carbonatos; principalmente: calcopirita (CuFeS_2), cuprita (Cu_2O), malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) y azurita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$).

En los suelos podemos encontrar el Cu como: iones solubles, complejos inorgánicos solubles, complejos orgánicos solubles, formando complejos orgánicos estables, adsorbido por los óxidos de Mn, Fe y Al, adsorbido por la materia orgánica y por las arcillas, y formando parte de las estructuras de los minerales. En general el Cu se encuentra unido al complejo de cambio más que formando minerales. Los suelos con altos contenidos en materia orgánica toleran altas concentraciones de Cu. (CMAJA, op cit).

Es un elemento no tóxico a concentraciones más bajas; sin embargo, en altas concentraciones, ciertos efectos adversos tales como náusea, la enfermedad de Wilson y otros fueron reportadas. No hay mucha información disponible sobre la toxicidad del Cu, específicamente la que ocurre en forma de Cu(I), Cu(II) y Cu orgánico, esto es, como pesticidas y fungicidas. La depresión y la esquizofrenia han sido relacionadas a altos niveles de Cu. (Chira, op cit).

2.3.11. Mercurio

Las formas de mercurio en suelos son Hg, Hg^{2+} y Hg_2^{2+} , dependiendo de las condiciones de oxidación-reducción, siendo las dos primeras las formas más

frecuentes. Su forma de presentación está regulada por las condiciones de pH, Eh concentración de Cl^- y actividad microbiana.

Debido a su tendencia a formar complejos el Hg^{2+} ocurre muy raramente como ión en los suelos. A pH ácido la forma más estable son los complejos de HgCl_2 . Por encima de pH de 7 es el $\text{Hg}(\text{OH})_2$ la forma estable. En la formación de complejos la materia orgánica juega un importante papel. Su disponibilidad no está influenciada por el pH.

El Hg también tiene tendencia a unirse al S^{2-} . En condiciones fuertemente reductoras el Hg es estable en presencia de H_2S o HS^- , pero al aumentar el potencial redox se produce la precipitación del HgS . En el horizonte superficial de los suelos el Hg pasa a Hg^{2+} .

Cuando su concentración es suficientemente alta forma haluros complejos, Hg_2I_2 , Hg_2Cl_2 y Hg_2Br_2 .

No es considerado como elemento necesario para los organismos. En los suelos el Hg normalmente está inmovilizado, adsorbido o unido a la fracción mineral y a la orgánica, quedando solo una muy pequeña parte disuelto. También presenta una determinada tendencia a volatilizarse. La metilación de metales inorgánicos por bacterias es un fenómeno geoquímico relativamente importante que puede afectar a elementos traza como Hg, As y Sn. Especialmente importante es la metilación de Hg resultando CH_3Hg^+ que es un compuesto mucho más tóxico que el mercurio. (CMAJA, op cit).

2.3.12. Plomo

El plomo se presenta en suelos bajo las formas de Pb^{2+} y Pb^{4+} , especialmente el primero. Su biodisponibilidad está fuertemente condicionada por el pH del suelo. Su movilidad se va volviendo cada vez más alta conforme va disminuyendo el valor del pH, siendo especialmente móvil para pHs extremadamente ácidos. Los compuestos de Fe, Mn y Al presentan una fuerte afinidad para adsorber Pb. Con la materia orgánica forma complejos más estables a pH altos.

Los quelatos de Pb solubles representan un alto porcentaje entre las especies solubles de Pb. Tiene una fuerte tendencia a unirse a los fosfatos para formar compuestos insolubles como el $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (Alloway, 1995). (CMAJA, op cit).

El plomo es la toxina más significativa de los metales pesados y sus efectos son de naturaleza toxicológica y neurotoxicológica, incluyendo daño irreversible al cerebro; ocurre naturalmente y puede encontrarse en formas orgánicas e inorgánicas. Las formas inorgánicas de Pb típicamente afectan el sistema nervioso central (CNS), el sistema nervioso periférico (PNS), renal, gastrointestinal, cardiovascular y sistema reproductivo. Las toxicidades de plomo orgánico predominantemente tienden a afectar el CNS. Estos tipos de efectos pueden ser observados en la sangre en concentraciones entre 100 y 200 $\mu\text{g/l}$. (Chira, op cit).

2.3.13. Molibdeno

Se presenta en forma aniónica en los suelos y es, junto al Se, uno de los pocos metales pesados que muestra un aumento de su solubilidad al incrementarse el pH. Se puede estabilizar en condiciones reductoras al disminuir su solubilidad; también en presencia de Pb, Fe y carbonatos.

Presenta tendencia a unirse a los óxidos de Fe y Al y a la materia orgánica. En los suelos se encuentra oxidado en formas desde Mo^{3+} a Mo^{6+} , predominando Mo^{4+} y Mo^{6+} . En muy pequeñas concentraciones es un elemento beneficioso para el desarrollo de los organismos. (CMAJA, op cit).

2.3.14. Níquel

El níquel se presenta en los suelos en diversos estados de oxidación, pero sólo el Ni^{2+} es estable en un amplio margen de valores de pH y de potencial redox. Es considerado un elemento esencial para los organismos del suelo. (CMAJA, op cit).

2.3.15. Estaño

Se presenta en los suelos formando compuestos simples: óxidos, haluros, sulfatos y carbonatos. Su estado de oxidación es de Sn^{2+} y Sn^{4+} . Forma compuestos solubles con la materia orgánica.

Presenta una movilidad muy baja y está poco afectado por el pH. Su acción sobre los organismos no está todavía hoy dilucidada, hasta el punto de que para unos autores el Sn tiene una acción beneficiosa, mientras que otros lo consideran perjudicial (CMAJA, op cit).

2.3.16. Talio

Existe hoy día muy poca información sobre las formas de talio en el suelo. En general se admite que está presente como Tl^{2+} y bajo esta forma es soluble en la solución del suelo. En condiciones fuertemente oxidantes puede transformarse a Tl^{3+} (Edwards, et. al., 1995). En algunos suelos se presenta como sulfato.

Se trata de un elemento muy móvil y poco sensible a las variaciones de pH. (Alloway op cit).

2.3.17. Zinc

La forma soluble del Zn en soluciones de suelos es el Zn^{2+} . Parte de él puede ser adsorbido por las arcillas, la materia orgánica y los hidróxidos de Fe y Al. Comparado con su concentración total en los suelos (50 mg/kg) su solubilidad en la solución del suelo es muy baja (3×10^{-8} a 3×10^{-6} M) (Hodgson, et.al., 1966). La solubilidad de los distintos compuestos de Zn es muy diferente y depende de las concentraciones de SO_4 , CO_2 , H_4SiO_4 , Fe^{3+} y fosfatos.

Cuando la solución se satura precipita con los hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfuros, molibdatos y con otros aniones, como los humatos, pero en general la unión al complejo de cambio es más estable que cualquier compuesto mineral.

Su comportamiento geoquímico está ligado al Cd. Su biodisponibilidad está fuertemente influenciada por el valor del pH del suelo. Es mucho más móvil en los suelos ácidos que en los neutros y alcalinos. Su adsorción aumenta con la capacidad de cambio, con la arcilla y con la materia orgánica. (CMAJA, op cit). Es considerado esencial para los organismos y es poco tóxico. (Chira, op cit).

2.4. Glosario

2.4.1. Dispersión Geoquímica

La dispersión geoquímica es la capacidad de migración de un elemento desde su origen hacia otro ambiente a través de diferentes procesos fisicoquímicos y mecánicos, o es el movimiento fisicoquímico que sufren los elementos al pasar de un ambiente geoquímico a otro, siendo considerados dentro a los procesos de transporte y/o fraccionamiento de los elementos. La dispersión puede ser:

Dispersión mecánica, como el emplazamiento de los magmas o el transporte glaciár, eólico y fluvial que implica frecuentemente pequeños fraccionamientos. Dispersión química, que es motivada por la meteorización o precipitación de las soluciones y especialmente la dispersión bioquímica, que generalmente produce significativo fraccionamiento de elementos. (Rivera, 2005).

La movilidad de los elementos en los sedimentos es fuertemente afectada por el pH, potencial redox, y ligandos complejos (orgánicos e inorgánicos); hay una predominancia de un equilibrio simple elemento traza-soluto para los elementos mayores en un ambiente hídrico, el comportamiento de muchos elementos traza es más complejo.

El equilibrio de los elementos traza está determinado por mecanismos de reacciones simultáneas durante la precipitación, efectos superficiales e interacciones con fases orgánicas. Los cambios de condiciones reductoras a oxidantes puede ocasionar un fuerte incremento en la dispersión de elementos tales como Mo, V, U y Se, a un grado menor de Hg, Cu, Cd y probablemente también de Zn, Co, Ni y Pb.

Sin embargo, la movilidad del Mn y Fe es característicamente baja en condiciones oxidantes. La movilidad geoquímica, en respuesta a la acidificación ambiental, se incrementará significativamente, si el Al, Mn, Zn y a un menor grado el Cd, Co y Ni, están también presentes en la fracción no residual del sedimento. Los elementos que forman las especies aniónicas, tales como S, As, Se, Cr y Mo son apreciablemente solubilizados. El descenso de pH afectará la fase intercambiable, luego la fase carbonatada y partes de la fase ácido-reducible de los sedimentos, esta última consiste de oxihidratos de Fe y formas menos cristalizadas (Batley, 1989).

2.4.2. Elementos Traza en ríos

Los elementos traza en las corrientes de agua se disponen tanto en forma iónica como coloidal, con la consiguiente interacción entre ambas fases; el material en suspensión incluye material biótico. Las características de cada uno de los ríos van a modificar la interacción entre ellos, traduciéndose en transformaciones físico-químicas y procesos biológicos, (Mendiguchía, 2005).

Los elementos traza de iones metálicos al reaccionar químicamente, son encontrados en forma de sales, mientras que los metales traza, que tienen poca o ninguna afinidad con el oxígeno y agua, son encontrados en su estado libre. Generalmente los traza metálico de cromo, vanadio, manganeso y hierro (electropositivos) son encontrados en forma de cloruro o nitratos, mientras que los elementos traza electronegativos, tales como As, Pb, Zn y Hg, son encontrados en forma de sulfuros, mientras que las trazas de iones metálicos negativos (Pt, Au) son encontrados en forma nativa (Chira, op. cit.).

La movilidad, transporte y partición de los elementos traza metálicos y metaloides en un sistema natural acuático y terrestre está en función al desarrollo de la actividad química del elemento, el cual a su vez está controlado por las características fisicoquímicas y biogénicas propias y del sistema. En ese sentido, la tendencia de un elemento a ser acumulado en un determinado ambiente por los organismos depende de la capacidad del sistema sedimento-agua para proveer elementos traza disueltos que han sido removidas de la solución por procesos bióticos y abióticos. Los

componentes sólidos gobiernan los niveles disueltos de estos elementos vía adsorción, absorción y disolución/precipitación (Förstner, et. al., 1990).

2.4.3. Metales Pesados

El término metal pesado refiere a algunos elementos químicos que tienen una relativa alta densidad (usualmente densidad específica de más de 5g/mL) y es tóxico o venenoso a bajas concentraciones. Ejemplos de metales pesados incluido el arsénico (As), el cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg), plomo (Pb) y el talio (Tl).

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre, no pueden ser degradados o destruidos Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1% en peso y casi siempre menor del 0,01%; junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados, es este el caso del As, B, Ba y Se.

2.4.4. Formas Químicas por Extracción Secuencial

La extracción química secuencial ha sido definida, en forma general, como el proceso de identificación y cuantificación de las formas químicas de un mismo elemento en una muestra dada (Hlavay, et. al., 2004).

Varias metodologías basadas en extracciones secuenciales se han propuesto para estudiar la movilidad de los metales y su biodisponibilidad en los sedimentos. Las extracciones secuenciales proporcionan información semi-cuantitativa sobre la distribución de los elementos entre las fracciones geoquímicas existentes en sedimentos, suelos y residuos (Cappuyns, et. al., 2007).

En la literatura se ha documentado numerosos métodos de extracción secuencial diferenciados por el tipo de reactivos, las condiciones experimentales y el número de pasos. El mejor ejemplo es el protocolo de extracción secuencial BCR, procedimiento de 3 etapas simples que ha sido comprobado por ensayos interlaboratorios (Cappuyns, et. al. op cit).

2.4.5. Biodisponibilidad

La biodisponibilidad se define como la fracción del metal que puede interactuar con un organismo biológico y ser incorporado a su estructura. Esta incorporación puede causar un efecto negativo o positivo.

Según la forma en la que se encuentre el metal retenido en el suelo, así será la disponibilidad relativa por las plantas y por tanto la incorporación en los organismos. (ver Cuadro 2.)

Cuadro 2. Disponibilidad relativa de los metales retenidos en el suelo por las plantas

Forma de retención en el suelo	Disponibilidad relativa
Iones en solución del suelo	Fácilmente disponible
Ión en complejo de cambio	Relativamente disponibles, pues estos metales, por su pequeño tamaño y altas cargas, quedan fuertemente adsorbidos
Metales quelados por compuestos Orgánicos	Menos disponibles
Metal precipitado o coprecipitado	Disponible sólo si ocurre alguna alteración química
Incorporado a la matriz biológica	Disponible después de la descomposición
Metal en la estructura mineral	Disponible sólo después de la Meteorización

Fuente. Gonzales, J. & Chueca, A. (2010)

2.4.6. Movilidad Geoquímica

Se define así a la capacidad de movilidad de un elemento químico en determinado ambiente y está directamente asociado a las propiedades del elemento en mención y de las características del ambiente. El potencial de oxidación-reducción define su movilidad frente a un cambio en las condiciones ambientales.

2.4.7. Capacidad de intercambio catiónico

Se define como el número de moles de iones de carga positivos adsorbidos, que pueden ser intercambiados por unidad de masa seca, bajo unas unidades dadas de

temperatura, presión, composición de la fase líquida y una relación masa-solución dada, que se ve influenciada por el pH del sustrato. (Sposito, 1981). En general cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la capacidad del suelo para fijar metales. El poder sorcitivo (adsorción) para los distintos metales pesados, está en función de su valencia y el radio iónico hidratado; a mayor tamaño y menor valencia, menos fuertemente quedan retenidos. La capacidad de intercambio catiónico aumenta la capacidad de autodepuración de los suelos al fijar los contaminantes sobre las superficies sólidas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1. Hipótesis General

La dispersión de metales pesados en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, generados por la actividad minera artesanal, causa daño ambiental.

3.2. Hipótesis Específicas

- La mayor concentración de metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira generados por la actividad minera artesanal, se encuentran en la fase biodisponible.
- Existe alta concentración de metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, como consecuencia de la actividad minera artesanal.
- La extracción secuencial aplicada en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, es un método que define el grado de contaminación.

3.3. Variable Dependiente (VD)

Determinación del riesgo ambiental por metales pesados en los ríos Quiroz y Chira, generados por la actividad minera artesanal

3.4. Variables Independientes (Vi)

Vi1, Biodisponibilidad de los metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, generados por la minería artesanal.

Vi2, Dispersión de los metales pesados en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, generados por la actividad minera artesanal.

3.5. Indicador General

Grado de daño ambiental

3.6. Indicadores Específicos

- Fase biodisponible
- Abundancia

3.7. Tipo y Diseño de Investigación

Para el presente trabajo de investigación se ha planteado el diseño como no Experimental del tipo transversal exploratorio.

El propósito es conocer el contexto y analizar la incidencia e interrelación de los posibles elementos contaminantes generados por la actividad minera artesanal sobre los sedimentos del río Chira y Quiroz, en el contexto donde se desarrolla la actividad minera.

3.8. Unidad de Análisis

La unidad de análisis para el caso en estudio son los sedimentos de corriente de los ríos Quiroz y Chira.

3.9. Población de estudio

El universo lo constituyen los ríos Quiroz y Chira en toda su trayectoria, principalmente en la cuenca alta, en el contexto de las provincias de Sullana y Ayabaca y donde tiene influencia la actividad minera artesanal.

3.10. Tamaño de muestra

La investigación pretende evaluar la situación de los sedimentos de corriente de los ríos Quiroz y Chira en los tramos que involucra la actividad minera artesanal, por lo que se ha previsto realizar un muestreo lineal de 30 muestras de sedimentos en las zonas donde discurren las aguas de las quebradas.

3.11. Selección de muestra

Se realiza un trabajo previo de preparación de mapas cartográficos y geológicos, donde se diseña la ubicación aproximada de los puntos a lo largo de los ríos materia de la investigación. Se asigna de antemano códigos a cada punto de muestreo.

En la zona de trabajo es seleccionado el lugar de muestreo y con la ayuda de un navegador GPS se puede ubicar en el respectivo mapa.

Para realizar el muestreo, retirar la capa superior de sedimento con ayuda de herramientas libres de contaminación, cuidar que el operador cuente con guantes de látex durante el proceso de muestreo y no portar objetos que puedan contaminar la muestra.

Como las muestras recolectadas son de sedimentos de corriente es oportuno tomar información del agua con ayuda de un equipo multiparámetro para determinar los parámetros fisicoquímicos.

3.12. Técnica de recolección de Datos

La técnica de recolección de datos cuenta con dos etapas, la de gabinete y la de campo.

a. Etapa de gabinete

Elaboración del plan de trabajo, recolección y procesamiento de datos; a través de compilación bibliográfica y la ubicación de las muestras en un plano topográfico.

b. Etapa de campo

Muestreo propiamente dicho y se describe a continuación:

Ubicar el punto previamente clasificado con ayuda de un equipo navegador de posicionamiento GPS.

Tomar nota de los códigos de la muestra, las coordenadas UTM.

Graficar la ubicación de la muestra en el mapa base.

Recolectar la muestra en el lugar predeterminado y preferentemente en la parte central del cauce o en zonas donde por proceso mecánico exista deposición de sedimentos.

En cada punto de muestreo retirar una capa de 3 cm aproximadamente de la capa superior de sedimento.

Los materiales que se utilizan para la recolección, deben ser bien conservados y lavados antes de ser aplicados, como medida de evitar contaminación cruzada.

Colocar agua en una batea, recoger el sedimento y echarlo sobre el tamiz N° Mesh 30 (0,595 mm) haciendo que el agua ayude a la decantación si fuera necesario.

Tamizar el sedimento hasta obtener aproximadamente 3,5 kg de muestra.

Escribir el código de la muestra en el envase correspondiente, cuidando que quede muy bien fijado.

El sedimento debe ser almacenado en bolsas microporosas para luego ser introducidas en bolsas de polietileno para evitar su contaminación por filtración.

En cada punto de muestreo además tomar los parámetros fisicoquímicos del agua tales como pH, conductividad eléctrica (CE), total de sólidos disueltos (TDS) y temperatura (T).

3.13. Materiales, equipos utilizados y reactivos

En el trabajo de campo se utilizaron materiales y equipos que se detallan a continuación.

3.13.1. Materiales

Para el recojo de las muestras se utilizaron los siguientes materiales:

- Malla para tamizado 30 mesh
- Batea de plástico
- Cucharon para recolectar sedimentos
- Bolsas de muestreo
- Marcadores indelebles
- Etiquetas
- Guantes de jebe

3.13.2. Equipos

Para el desarrollo del muestreo en campo se emplearon los siguientes equipos:

- Equipo GPS
- Equipo medidor multiparámetro
- Balanza
- Brújula

El análisis de las muestras fueron realizadas con equipos que se aplican para los métodos análisis de elementos menores y mayores por Espectrometría de Plasma ICP-AES. De esta manera se determinó cuantitativamente la abundancia total de los principales elementos materia del presente estudio, como son As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Co, Tl.

Cuadro 3. Límites de detección para muestras de sedimentos Elementos Menores y Mayores por ICP-AES

Elemento	LDM ppm	Elemento	LDM ppm
As	5	Hg	0.01
Cd	0.02	Ni	5
Co	1	Pb	5
Cr	1	Tl	0.03
Cu	2	Zn	1

Se debe indicar que la disolución de las muestras se realiza mediante digestión multiácida (ácidos clorhídrico, nítrico, fluorhídrico y perclórico) para garantizar la disolución total de las especies minerales y determinación de amplio rango de elementos. La determinación analítica se realiza mediante el método de espectroscopia de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y por el método de espectrometría de masas con fuente plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), debido a que son técnicas adecuadas para la determinación de los elementos objeto de la investigación y los límites de detección se adecuan para contrastarlos con los umbrales de referencia. Algunos límites de detección se muestran en el cuadro 3. Asimismo para el análisis de extracción secuencial se realizará por el método establecido por la *Community Bureau of Reference*, método BCR, los resultados de laboratorio permitirán realizar la interpretación respectiva la misma que deberá ser sustentada con parámetros referenciales certificados.

3.14. Matriz de consistencia

Cuadro 4. Evaluación del riesgo ambiental por metales pesados generados por la actividad minera artesanal en los ríos Quiroz y Chira – Piura, por el método de extracción secuencial.

Problema	Objetivos	Hipótesis	Variables	Indicadores
General	General	General	Dependiente	General
¿Cuál es el riesgo ambiental que representa los metales pesados dispuestos en sedimentos de corrientes de los ríos Quiroz y Chira y que son generados por la minería artesanal?	Determinar el riesgo ambiental que representan los metales pesados, dispuesto en los ríos Quiroz y Chira y que son generados por la minería artesanal.	La dispersión de metales pesados en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira generados por la actividad minera artesanal, causan daño ambiental.	Riesgo ambiental	Grado de daño ambiental
Específicos	Específicos	Específicas	Independientes	Específicos
¿En qué fases químicas se dispersan los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, generados por la actividad minera artesanal?	Determinar las formas químicas en las se dispersan los metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira.	La mayor concentración de metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira generados por la actividad minera artesanal, se encuentran en la fase biodisponible.	Vi1, Biodisponibilidad	Fase biodisponible
¿Cómo es la dispersión geoquímica de los metales pesados en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, generados por la actividad minera artesanal?	Determinar la dispersión de los metales pesados en sedimentos a lo largo de los ríos Quiroz y Chira, generados por la actividad minera artesanal.	Existe alta concentración de metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, como consecuencia de la actividad minera artesanal.	Vi2, Dispersión de metales pesados.	Abundancia
¿La identificación de las fases químicas de los metales pesados de sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, puede ser usada como componente de la herramienta de gestión ambiental?	Demostrar que el estudio de especiación química secuencial puede ser usado como componente de herramienta de gestión ambiental.	La extracción secuencial aplicada en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, es un método que define el grado de contaminación.		

CAPITULO 4

GENERALIDADES GEOLÓGICA – MINERA – AMBIENTAL DEL ÁREA DE ESTUDIO

4.1. Ubicación

La zona de estudio se encuentra ubicada al noroeste del territorio peruano, en la Región Piura específicamente en las provincias de Ayabaca, Sullana y Piura e involucra los distritos de Suyo, Sapillica, Paimas, Lancones, Las Lomas y Piura respectivamente.

El área de influencia se encuentra en el contexto de la cuenca media del río Chira en los territorios de la región Piura, entre las siguientes coordenadas geográficas:

Longitud Oeste : 79°30'00" y 81°00'00"
 Latitud Sur : 4°00'00" y 5°30'00"

4.2. Acceso

El acceso desde Lima, se hace por vía aérea hasta Piura, por un tiempo de 1.5 horas de vuelo o por tierra por la vía Panamericana Norte haciendo un recorrido de 985 Km hasta la ciudad capital Piura y de allí como se explica en el cuadro 5. (ver mapa 1).

Cuadro 5. Distancias y Vías de Acceso

Ruta	Km	Tipo de vía	Tiempo aproximado
Piura - Sullana	38	Vía asfaltada	0.40 horas
Sullana – Las Lomas	80	Vía asfaltada	1.10 horas
Las Lomas – Suyo	49	Vía asfaltada	0.45 horas
Suyo – Servilleta	38	Trocha Carrozable	1 hora
Suyo - Cuchicorral	30	Trocha Carrozable	1 hora
Suyo – Pampa Larga	57	Trocha Carrozable	2.30 horas



- SÍMBOLOS**
- Capital de departamento
 - Capital de provincia
 - Capital de distrito
 - Vía asfaltada
 - Vía afirmada
 - Vía sin afirmar
 - Área de estudio

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica
ESCUELA DE POSGRADO

EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL POR METALES PESADOS, GENERADOS POR LA ACTIVIDAD MINERA ARTESANAL EN LOS RÍOS QUIROZ Y CHIRA - PIURA POR EL MÉTODO DE ESPECIACIÓN SECUENCIAL

MAPA DE UBICACIÓN

Elaborado por: Leonardo Loiza	Escala 1:1'500,000	MAPA N° 1
Año 2016	DATUM: UTM WGS 84, Zona 17 Sur	

4.3. Geografía de la zona

El relieve del suelo de la Región Piura es homogéneo notándose en la planicie costera el predominio de la formación desértica sobre tablazos y pampas. La franja costera es la más ancha del Perú y alcanza 200 Km desde el mar hasta los contrafuertes de la Cordillera de los Andes. (CONAM, 2006).

El área de estudio forma parte del volcanismo ecuatoriano-peruano antiguo que se desprende del Nudo del Azuay y está atravesado por la fusión de las cordilleras andinas occidental y oriental que pierden su individualidad en territorio ecuatoriano y disminuyen ostensiblemente la altitud y en el extremo nororiental del Perú, cuando la cordillera occidental empieza de nuevo a delinearse estructuralmente, se presenta bajo la forma de un relieve de características muy irregulares que se desprende del contrafuerte Las Lagunillas, que origina los sistemas hidrográficos de los ríos Quiroz y Chipillico, afluentes del río Catamayo-Chira. Sin embargo la geografía de la cuenca es abrupta con altitudes que varían desde los 3784 msnm, hasta el nivel del mar. Conforma 17 pisos ecológicos que influye para la existencia de variada biodiversidad. Esto explica que se tengan 1479 km² de área protegida, que representa el 8.59% de la cuenca, (tomado de informe Cuenca Binacional Catamayo-Chira, 2005)

El ámbito del proyecto está constituido por el área de la Cuenca media, que abarca la zona al norte de Suyo.

4.4. Geomorfología

Los rasgos geomorfológicos se han desarrollado como consecuencia de la evolución tectónica, del plutonismo, la orogenia y la erosión. En la región existen rasgos geomorfológicos mayores que de oeste a este son: una repisa costanera con tablazos ubicada al oeste de Los Amotapes, sigue luego la Cordillera de la Costa representada por una alineación de cumbres elevadas como Illescas y Los Amotapes. Entre esta cordillera y la Cordillera Occidental de los Andes aparece la Depresión Para-Andina muy similar a la Repisa Costanera. Sigue luego la cadena de cerros de la Cordillera Occidental en la cual aparecen algunas superficies Puna y finalmente en el borde occidental aparece la Cordillera de Sallique.

Existen además otros rasgos geomorfológicos menores como Terrazas Marinas, Valles, Depresiones, Estuarios, Llanuras Inundables y Superficie Puna. (Loaiza & Galloso, 2010).

4.5. Clima

El clima de la zona de estudio está determinado por la altitud respecto al nivel del mar, entre los 300 y 750 m.s.n.m., la ubicación respecto a la línea ecuatorial, frontera con el Ecuador, la topografía del terreno, sub árido tropical que hace un clima cálido y húmedo. En la parte más próxima a la Cordillera de los Andes, mantiene una temperatura media entre húmedo y frío con 15°C en promedio y en la costa con 23°C de temperatura promedio.

Hasta los 1000 m.s.n.m., el clima es templado. En esta altura se encuentran los distritos de Paimas y Suyo. Desde los 2000 hasta los 3000 m.s.n.m., el clima es frío. En altitud que supera a la indicada el clima es muy frío y con formación gélida conforme sucede en la Cordillera de los Andes.

La temperatura promedio en las ciudades de Ayabaca, Pacaipampa, Lagunas y Sapillica, tiene un promedio de 14°C. Las precipitaciones se producen en los meses de enero, febrero marzo e incluso abril.

El clima de la provincia de Ayabaca, en consecuencia es variado con grandes similitudes entre sus distritos, excepto Paimas y Suyo, cuya altitud los condiciona a un clima más costero, que serrano. En los demás distritos, es cálido en las quebradas profundas o valles, frío en las regiones medias y elevadas, y húmedo en las partes elevadas por las constantes precipitaciones.

En la región Piura la temperatura máxima llega a 34°C y la mínima a 15°C, que corresponde a los meses de Febrero y Junio respectivamente. La humedad promedio anual es del 66%, la presión atmosférica media anual es de 10085.5 milibares en tanto que los vientos siguen una dirección al sur a una velocidad promedio de 3 m/s. La precipitaciones pluviales también muestran variaciones en la costa generalmente baja dentro de los 100 y 500 m.s.n.m., oscilando en esta parte entre 10 y 200 mm;

entre los 500 y 1500 m.s.n.m., las precipitaciones llegan a estar entre los 200 y 800 mm y en la zona ubicada sobre los 1500 m.s.n.m. el promedio de precipitaciones pluviales es de 1500 mm. (CONAM, op cit).

4.6. Vegetación

Los suelos están dedicados a cultivos, pastizales, bosques, vegetación arbustiva, páramo entre otros. La predominancia está dada por los bosques secos y naturales, y por los pastos con asociaciones con arbustos.

En la cuenca baja donde los valles son beneficiados con el agua permanente de los ríos se ha desarrollado cultivos de orden anual, temporal y permanente, para el caso de cultivos de orden anual se puede destacar el maíz, la yuca, mientras que para los cultivos de orden temporal que destacan están los árboles frutales, cultivos agrícolas y pastos introducidos. Entre los cultivos del orden permanente se encuentran la caña de azúcar (CONAM op cit).

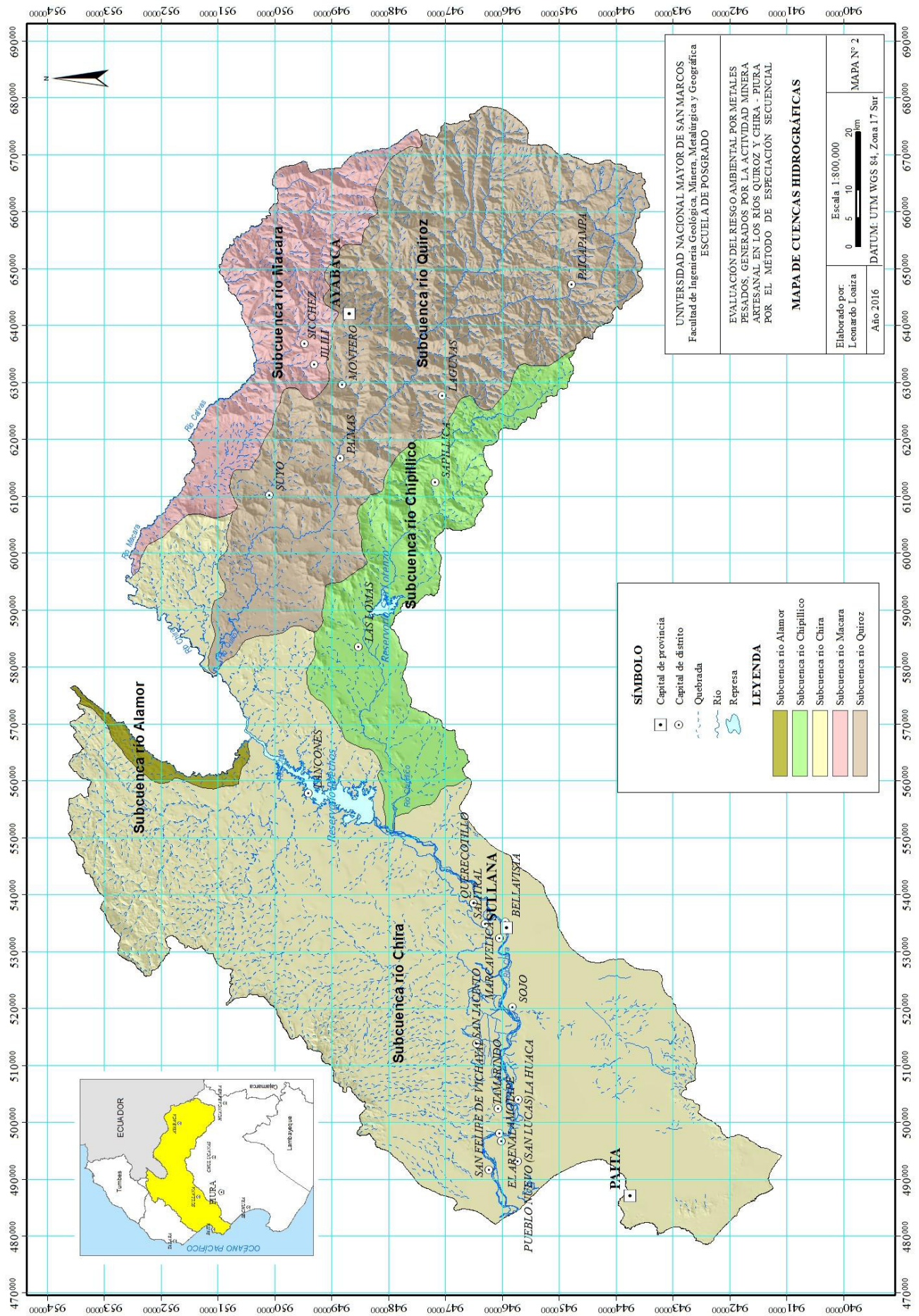
4.7. Hidrografía

El sistema hidrográfico de la región lo conforma principalmente el Océano Pacífico que baña cerca de 390 Km de un litoral de perfil irregular con sucesión de accidentes como tablazos, puntas, penínsulas, ensenadas, cabos, bahías, islas, etc. (ver cuadro 6). Los ríos de la región Piura, se forman en los contrafuertes de la cordillera o conos de deyección, desplazándose por las pendientes para perderse en el desierto, salvo en épocas de altas precipitaciones. (Cuenca Binacional Catamayo-Chira, 2005).

Cuadro 6. Subcuencas de la cuenca Chira – Catamayo (ver mapa 2)

SUBCUENCA	SUPERFICIE (km ²)	%
Quiroz	3 108,77	18,08
Chira	4 711,90	27,40
Chipillico	1 170,93	6,81
Alamor	1 190,27	9,92
Macará	2 833,29	16,47
Catamayo	4 184,03	24,33
Total	17 199,19	100,00

Fuente. Caracterización Hídrica Cuenca Binacional Catamayo-Chira, 2005.



El río Chira que es el principal del ámbito de estudio, en su tramo inicial (Calvas-Macará) sirve de límite natural con la República del Ecuador. Al ingresar al territorio peruano por el Este de la provincia de Sullana forma un callejón aluvial entre el tablazo al lado Sur y las primeras estribaciones de la cordillera de Amotape al Norte. Luego pasa por Paita para desembocar en el Océano Pacífico entre Bayóvar y Colán formando una especie de delta. Es de régimen continuo y uno de los más caudalosos de la costa. Tiene como afluentes al Catamayo y Alamor que vienen desde la República del Ecuador, y al Chipillico y Quiroz que nacen en las serranías de la provincia de Ayabaca. Existen varias quebradas en la zona de Lancones que alimentan al río Chira. Poco antes de Sullana, en el cauce del Chira se tiene el reservorio Poechos que, a su vez, mediante un canal de derivación, atiende al Valle del Medio y Bajo Piura.

Sus aguas mantienen bajo riego, en el valle del Chira, unas 30000 hectáreas de suelos altamente productivos en los que se cultiva principalmente arroz, algodón y frutales como banano y coco.

El río Quiroz ha sufrido una derivación hacia el valle de San Lorenzo, hacia la cuenca Piura, sumándose a las aguas del Chipillico en cuyo cauce se ha construido el reservorio San Lorenzo. El valle de San Lorenzo atiende 40000 hectáreas fundamentalmente de frutales como mango, limón y cultivos de arroz (CONAM op cit).

Sin embargo el presente estudio tiene como ámbito la cuenca media que incluye a los ríos Chira y Quiroz que se encuentran en el contexto de los trabajos mineros desarrollados por los mineros artesanales de la zona.

4.7.1. Subcuenca del río Quiroz

Es uno de los más importantes de la cuenca, tiene un área de 3108.77 km² que representa el 18% del total de la cuenca, este río nace a más de 3700 m.s.n.m. en la cordillera Huamaní o Huaringas. En su recorrido recibe aportes de tributarios de aguas de las quebradas Tomayaco, Parcochaca, Sacalla y San Pablo que conforma el

río Santa Rosa, aguas abajo recibe aguas de los ríos Olleros, Mangas y Hierbabuena, dando origen más adelante al río Quiroz.

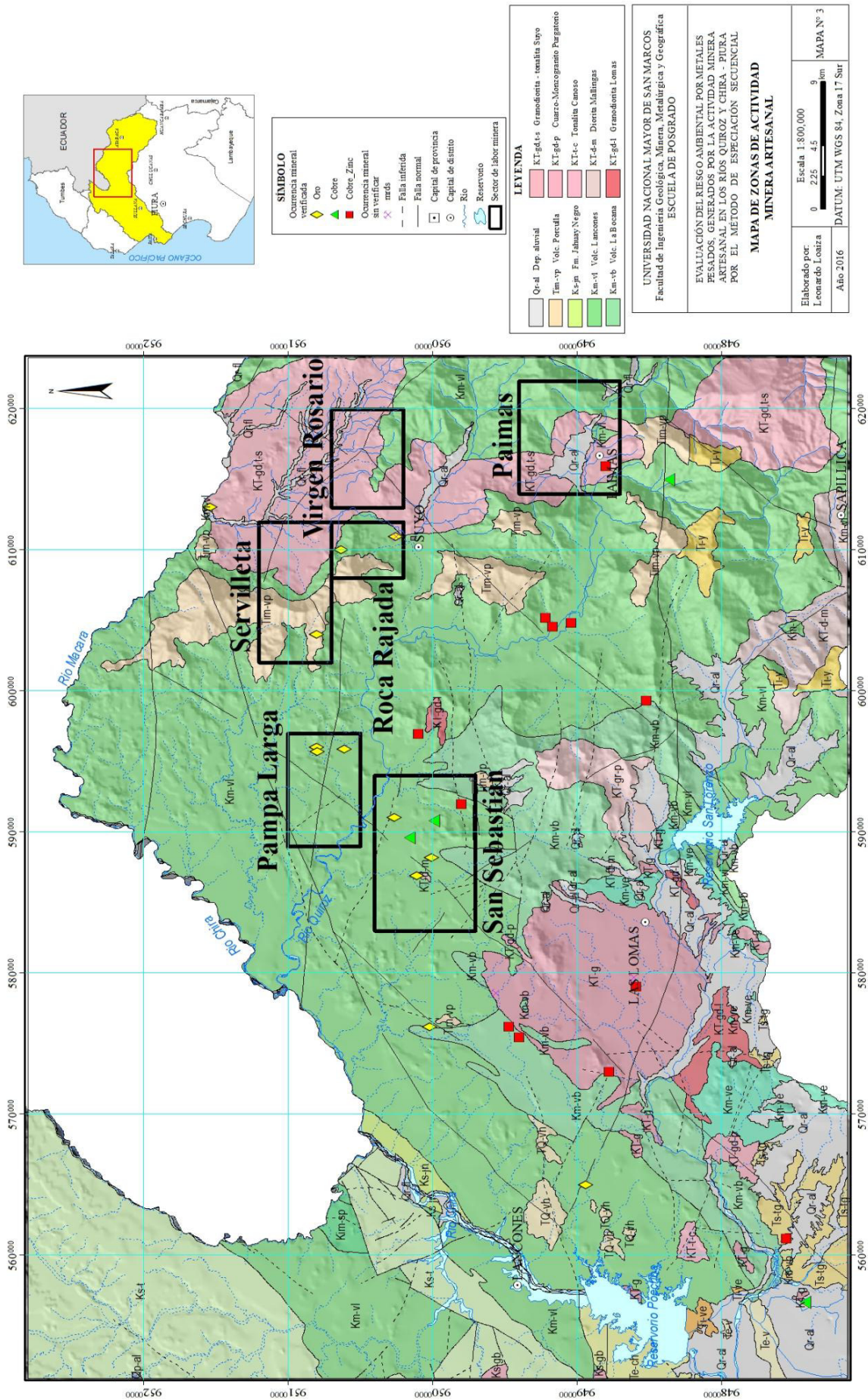
4.7.2. Sub Cuenca del río Chira

Conformado por el sistema hidrográfico que, a partir de la unión de los ríos Macará y Catamayo, toma el nombre de río Chira, haciéndose binacional en este punto hasta la zona de Alamor, recorriendo desde aquí sólo territorio peruano. Está conformada por todos los afluentes de ambas márgenes que drenan al río Chira. Tiene una superficie de 4711.90 km² y representa el 27% de la cuenca. (Cuenca Binacional Catamayo-Chira op cit).

4.8. Recursos Minerales

La configuración topográfica y geológica del suelo ha dotado a la región Piura de una importante riqueza minera, constituida por minerales metálicos y no metálicos. Los recursos metálicos que dispone la región Piura son: Cobre, Oro, Plata, Plomo, Zinc, etc., entre los no metálicos se destacan carbón, azufre, bentonita, baritina, entre otros.

La explotación de minerales metálicos en la región Piura no se ha desarrollado, sin embargo se ha detectado reservas de oro en las Provincias de Piura, Ayabaca y Huancabamba. En la actualidad se cuenta con la presencia de operaciones mineras de pequeña escala en zona denominadas como Pampa Larga, Servilleta, Roca Rajada, San Sebastián, Virgen de Rosario y Paimas, que corresponde principalmente a la provincia de Ayabaca. (ver cuadros 7 y 8) (ver mapa 3) (Loaiza & Galloso, 2010).



Cuadro 7. Evolución de los Derechos Mineros en la Región Piura

Año	Número de Derechos Mineros	Has
2002	374	421,082.88
2003	414	435,554.53
2004	336	372,421.24
2005	486	458,654.20
2006	680	562,827.26
2007	758	597,846.16
2008	1075	833,600.01
2009	1263	970,393.81
2010	1244	914,098.00
2011	1341	967,523.00
2012	1497	1'057,428.00
2013	1510	1'035,106.00
2014	1547	1'042,460.00
2015*	1638	1'049,989.78

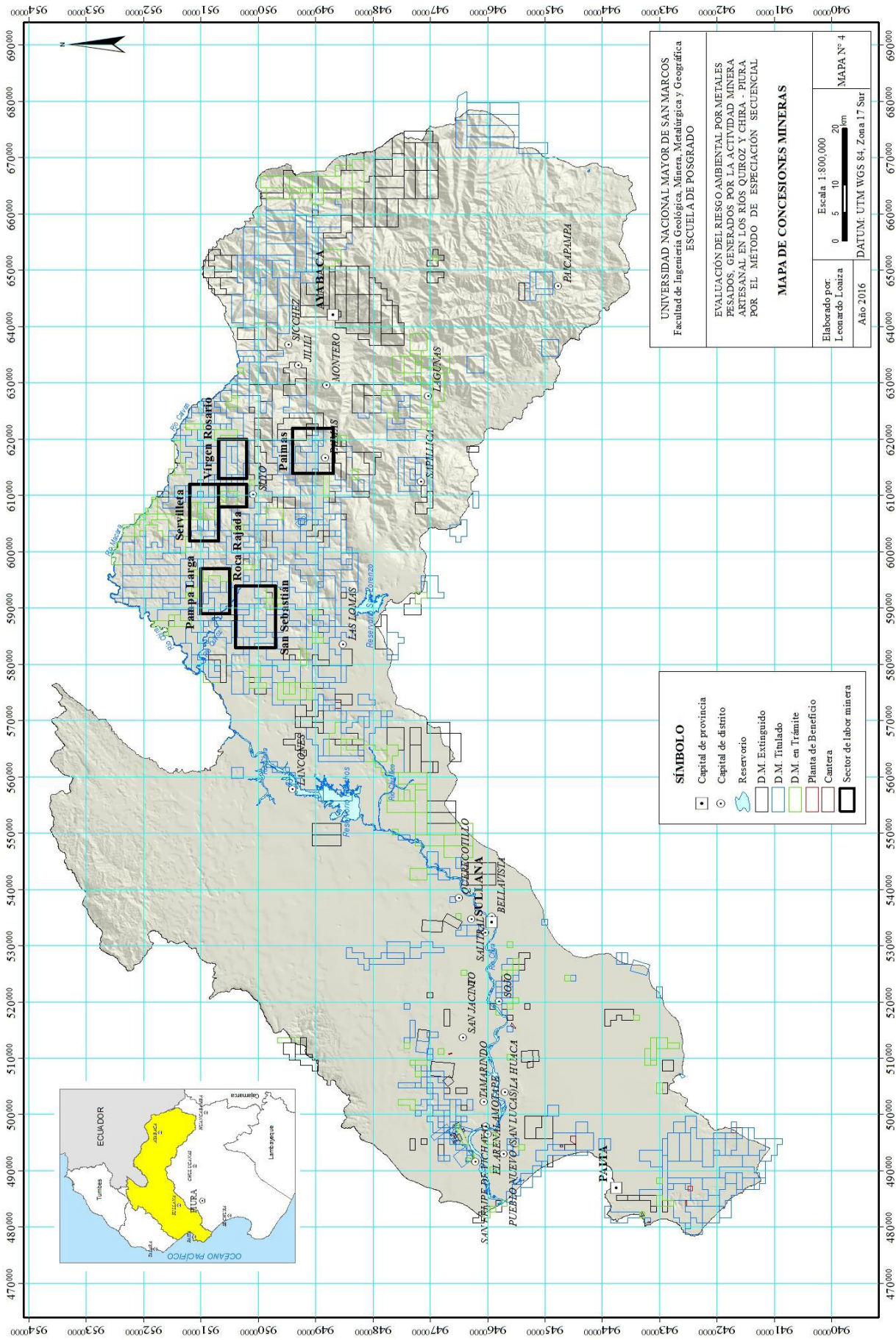
(*) Al 30 de agosto de 2015

Fuente. INGEMMET

Cuadro 8. Derechos mineros por Provincias en la Región Piura a setiembre de 2015 (ver mapa 4)

Provincia	Número de Derechos Mineros	Has
Ayabaca	451	240806.91
Sechura	377	431994.20
Piura	319	186383.94
Huancabamba	93	58990.55
Paita	195	64722.68
Sullana	190	78823.75
Morropón	48	27500.00
Talara	80	26064.00
Total	1753	1'115,286.03

Fuente. Instituto Geológico Minero y Metalúrgico

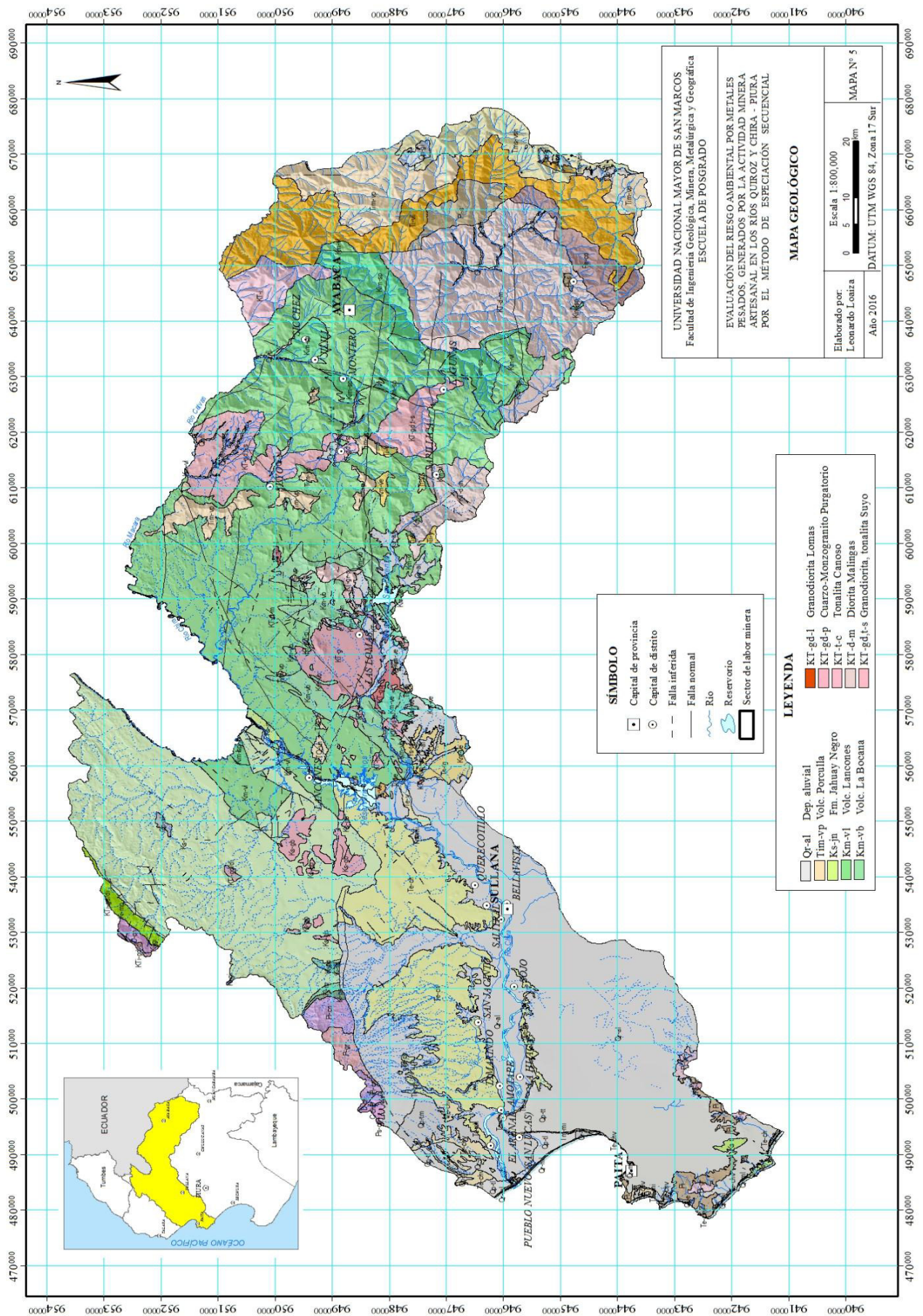


4.9. Marco Geológico

4.9.1. Geología Regional

En la cuenca central de Lancones en el noroeste del Perú, los yacimientos están hospedados en los niveles volcánicos máficos-félsicos de la secuencias volcano-sedimentarias de edad Jurásico-Albiano-Cenomaniano, tomando en cuenta las evidencias geoquímicas isotópicas de Re-Os de Ryan Mathur; en Rios (2004); y se encuentran controlados por sistemas de fallas NE-SO, E-O y NNE-SSO que hacen parte de la deflexión de Huancabamba, en estos yacimientos son conocidos los prospectos: El Papayo, Cerro Colorado y Potrobayo. (ver cuadro 9 y mapa 5).

Los estudios del INGEMMET muestran que los yacimientos volcanogénicos Pb-Zn-Cu de la parte oeste de la Cordillera Occidental, están distribuidos en secuencias volcánicas submarinas de una cuenca atribuida al Cretácico superior que antes era considerada como parte de la cuenca Casma del Cretácico inferior. Los principales yacimientos y prospectos son María Teresa, Aurora Augusta, Leonila-Graciela (Perubar), Cerro Blanco, Cerro Lindo, Palmas y Balducho. Los registros de edades de mineralización oscilan entre 68 y 62 Ma (Quispe, et. al., 2007).



Cuadro 9. Estratigrafía de la cuenca del río Quiroz

ERA	SISTEMA	SERIE	UNIDAD LITOESTRATIGRÁFICAS		ROCAS IGNEAS
CENOZOICA	CUATERNARIO	HOLOCENO	Dep. Aluviales	Qr-al	Granodiorita las Lomas KT-gd-l Diorita Malingas KT-d-m Granodiorita Tonalita, Suyo KT-gd-t-s Tonalita Canoso KT-t-c Cuarzo-Monzodiorita Purgatorio KT-gd-p
	NEOGENO	MEDIO	Volcánico Porculla	Tim-vp	
MESOZOICA	CRETACEO	SUPERIOR	Formación Jahuay Negro	Ks-jn	
			Volcánico Lancones	Km-vl	
		INFERIOR	Volcánico La Bocana	Km-vb	

4.9.2. Estratigrafía

4.9.2.1. Volcánico Porculla

Su denominación está dada por encontrarse claramente en el Abra de Porculla, en el límite de los cuadrángulos de Olmos y Pomahuaca. Está constituido mayormente por tobas andesíticas y riolíticas que conforman farallones a lo largo de los flancos de los cursos fluviales y presenta intercalaciones de brechas piroclásticas andesíticas así como lavas de esta misma composición (Reyes & Caldas, 1987).

4.9.2.2. Formación Jahuay Negro

Esta unidad se caracteriza por la presencia de areniscas feldespáticas, de grano fino a medio y grauvacas, grises o gris-verdosas, se diferencian de las areniscas del Grupo Copa Sombrero principalmente, por contener concreciones calcáreas esféricas que en algunos casos son silíceos sobresaliendo en las superficies debido a su dureza. Se presentan intercalaciones de lodolitas negras o gris verdosas, fracturadas y deleznales; de igual forma en ciertos sectores se intercalan bancos de brechas piroclásticas andesíticas y tobas líticas. (Reyes & Caldas, op. cit.).

4.9.2.3. Volcánico Lancones

Contempla una acumulación volcánico-sedimentaria, con horizontes de aglomerados andesíticos epidotizados intercalados con cenizas piroclásticas y areniscas feldespáticas con niveles calcáreos, que se encuentra bien representada en los alrededores de Lancones (hoja Las Lomas), conformando el núcleo del sinclinorio, de donde se extiende a los cuadrángulos de Las Playas, La Tina y Ayabaca; en las hojas de Morropón y Chulucanas se presenta en fajas angostas, su prolongación hacia el Ecuador se conoce con el nombre de Formación Piñón. Se estima que tiene un grosor promedio de 1500 m. (Reyes & Caldas, op. cit.).

4.9.2.4. Volcánico La Bocana

Tiene como localidad típica el caserío de La Bocana (12 km al oeste de Las Lomas) y corresponde a la secuencia intermedia de la serie volcánico-sedimentaria cretácea de la región; sus afloramientos se encuentran alrededor del anticlinorio de Las Lomas.

Presenta dos miembros litológicos característicos. El inferior es esencialmente aglomerádico, de composición andesítico-dacítico, de estructura generalmente vacuolar, que se intercala con capas delgadas de limonitas, areniscas, calcáreas, calizas impuras claras y grauvacas.

El miembro superior tiene a su vez dos niveles característicos: el más bajo compuesto esencialmente, por lavas y tobas ignimbritas ácidas, bien estratificadas, en bancos moderados, intercalados con capas delgadas sedimentarias con calizas, margas, etc.; el nivel superior lo componen generalmente brechas andesíticas o aglomerados con cemento microbrechoide, que se encuentran intercalados con calizas tobáceas y con limolitas o lodolitas calcáreas y arcillitas; en gran parte de los afloramientos, los niveles carbonatados se encuentran metamorfizados al tipo de skarn por la intrusión batolítica, con desarrollo de granates, anfíboles, wollastonita y grandes cristales epigénicos de calcita (Reyes & Caldas, op. cit.).

4.9.2.5. Depósitos Fluviales

Son los depósitos acumulados en el fondo de las grandes cursos fluviales; están constituidos por conglomerados inconsolidados, arenas sueltas y materiales limo-arcillosos; estos depósitos tienen mayor amplitud en los tramos de valle y llanura y son más importantes en el río Piura.

4.9.3. Rocas Intrusivas

En esta área afloran rocas plutónicas que corresponden al Batolito de la Costa, Segmento Piura, los afloramientos se encuentran alargados en la orientación norte-sur, pero se interpreta que a profundidad constituyen una unidad masiva cratonizada, como resultado de un plutonismo múltiple, desde la facies de grabro-dirita hasta las granitos alcalinos. De este modo la cobertura volcánico-dimentaria de la cuenca constituye solamente un delgado techo colgante del macizo batolítico. Estas intrusiones del Batolito del Costa conforman el principal granitoide de la vertiente pacífica de la Cordillera Occidental que fue denominada como el Complejo Plutónico Las Lomas. Este es mayormente de composición granodiarítica a tonalita; mientras que en el sector suroeste se emplazan diques de composición diorítica a hornblenda con direcciones predominantes de 130° (Rodríguez, I., et. al. 2012).

4.9.3.1. Complejo Plutónico Las Lomas

Tiene un diámetro aproximado de 40 km entre los reservorios (embalses de agua) de Poechos y San Lorenzo, mientras que la longitud queda comprendida entre el noreste de área y las cercanías de Tambogrande al suroeste, donde los afloramientos de rocas terminan cubiertos por depósitos recientes. Los componentes más básicos como los gabros y dioritas aparecen hacia los bordes mientras que las rocas más ácidas como los granitos y granodioritas ocupan la parte central e intruyen a los primeros (Rodríguez, I., et. al. 2012, Reyes & Caldas, op. cit.).

4.9.3.2. Granodiorita – tonalita Suyo

Se trata de un plutón granodiorítico con variaciones a tonalita el cual aflora en los alrededores del pueblo de Suyo en el cuadrángulo de Ayabaca. El cuerpo tiene forma alargada y se extiende desde los alrededores del pueblo Lagunas hasta el Ecuador en dirección NNW.

Es una roca de grano grueso, gris clara y de textura granular alotriomórfica. Los minerales esenciales son: plagioclasas, con la composición de oligoclasa, alterada a sericita, epidota y calcita; cuarzo en grandes granos anhedrales y ortosa que se encuentran alteradas a minerales arcillosos; los minerales accesorios están representados por opacos, biotita, apatita y zircón, la propilitización es la alteración principal, dando origen a clorita, epidota, sericita, arcillas y calcita (Reyes & Caldas, op. cit.).

4.9.3.3. Tonalita Canoso

Es una tonalita gris-blanquecina de grano medio y está compuesta por fenocristales de plagioclasas (andesina) euhedral y cuarzo intersticial. La alteración hidrotermal ha dado como resultado la formación de: sericita, arcillas, actinolita, cloritas, epidota, limonita y calcita. Aflora en el cerro Canoso a 5 km al sureste del reservorio de Poechos (Reyes & Caldas, op. cit.).

4.9.3.4. Cuarzo-Monzodiorita Purgatorio

La denominación proviene del cerro Purgatorio, que se encuentra en la parte de la Bocana, conformando macizos elevados como se puede observar al oeste de las Lomas; más al noreste está relacionada a la mineralización de Potro Bayo, aflorando, también, cerca de la pampa Zapotal. Es una roca de grano grueso a medio, gris verdosa, de aspecto sacaroideo y algunos granos de cuarzo; engloba xenolitos de gabros y dioritas en forma de enormes bloques sub-redondeados que anteriormente estuvo cartografiado como Granodiorita Purgatorio (Reyes & Caldas, 1987), pero el estudio microscópico la determinó como cuarzo-monzodioritanorita blanco-grisácea con lamelas de biotita (Rodríguez, I., op. cit.).

4.9.3.5. Diorita Malingas

Tiene su mejor exposición en el extremo sur del cuadrángulo de las Lomas, donde se encuentran los cerros Malingas, así como en los alrededores del complejo central de la localidad homónima.

Las roca varía entre diorita y diorita cuarcífera; generalmente tiene textura granular alotriomórfica, de grano medio y de color gris-verdoso. Está constituida esencialmente por plagioclasas zonada, levemente alterada a sericita. Entre los minerales accesorios están la biotita cloritizada, opacos, muscovita, clinopiroxeno, apatita, zircón y zoisita (Reyes & Caldas, op. cit.).

4.9.4. Geología Estructural

Respecto a la tectónica, el área de estudio se encuentra ubicado en una de las zonas más críticas de los Andes, estando afectado por la denominada deflexión de Huancabamba, donde esta estructura orientada NNE-SSE característica de los Andes Centrales, varía a la dirección NNE-SSO, propia de los Andes Septentrionales.

Los yacimientos de la cuenca Lancones están hospedados en los niveles volcánicos félsicos de las secuencias volcano-sedimentarias de edad Jurásico-Albiano-Cenomaniano; y se encuentran controlados por sistemas de fallas NE-SO, E-O y NNE-SSO que hacen parte de la deflexión Huancabamba.

Otra de las fallas importantes para la mineralización es Romeral con orientación NE que va paralela a otro sistema de fallamientos dentro la Cuenca Lancones completamente diferente a la andina.

Esta larga franja que se extiende a lo largo del eje mayor NE-SO de aproximadamente de 95 km de largo por 77 km de ancho, estando ubicado en la parte norte de la Región Piura, podría ser considerado como un “Corredor Estructural Mineralizado”.

Esta franja metalogenética de edad Jurásico superior-Cretácico superior de la región Piura incluye numerosos prospectos, proyectos y depósitos minerales de Cu, Au, Fe, Mo y otros.

Finalmente, se ha determinado tres épocas metalogenéticas, como son: **(1) Jurásico superior – Albiano**, al que corresponde el yacimiento de sulfuros masivos de Cu-Zn-Au tipo Tambogrande, albergada en secuencias volcánicas de afinidad toleítica de la Formación Ereo; **(2) Cenomaniano**, que comprende yacimientos de sulfuros masivos tipo Kuroko de Pb-Zn-Cu, hospedados en secuencias volcano-sedimentarias de la Formación La Bocana; **(3) Cretácico superior (Campaniano)**, que incluyen yacimientos tipo pórfidos de Cu-Mo, Skarns de Fe y Epitermales de Au-Ag, asociados a las intrusiones del Batolito de la Costa (Sánchez, et. al., 2007).

4.9.5. Geología Económica

4.9.5.1. Mineralización

La zona de estudio tiene evidencias de depósitos metálicos y que son parte de la cuenca Lancones y se caracterizan por albergar depósitos que son sistemas hidrotermales de pórfidos de Cu-Mo, skarns de magnetita y vetas de Au-Ag epitermales de baja sulfuración que estarían relacionadas a intrusiones del Batolito de la Costa y stocks subvolcánicos albergados en secuencias volcano-sedimentarias del Cretácico.

Los controles estructurales son los fallamientos longitudinales con rumbo preferencial N-S y NNE-SSO que han afectado las diversas unidades litoestratigráficas, controlando y limitando las zonas de fracturamiento y alteración. En algunos casos los sistemas de fracturamiento y las venillas de sílice, carbonatos y prehnita, adquieren formas del tipo *stockworks*.

La mayoría de yacimientos son epitermales de baja sulfuración de Au-Ag de tipo mesotermal del Cretácico superior y se localizan al oeste de la cuenca Lancones, en el noroeste del Perú y vienen siendo explotados de manera artesanal, entre los que se

puede mencionar Bolsa del Diablo, Potrero, Suyo y Pilares (Rodríguez, I., et. al. op. cit.)

4.9.5.2. Tipos de Depósitos Metálicos en el Ámbito de Estudio

Epitermales de Au-Ag

Mineralización más importante encontrada en el ámbito de estudio, se presenta en la Cuenca Lancones. Está representada por vetas de Au–Ag del tipo epitermal. Las vetas están hospedadas en las formaciones La Bocana y Lancones. Espacialmente están distribuidas sobre los pórfidos de Cu–Mo. Tienen una orientación NE–SO y sus espesores varían desde 0,1 m hasta 3,0 m. Las vetas están conformadas por cuarzo, con una alteración marginal de adularia-sericita-illita; con texturas crustiformes y coloformes. Los yacimientos más representativos de estas ocurrencias son Bolsa del Diablo, Alvarado, Chivatos, Algodonal, Alumbre, Naranjo, Pueblo Nuevo, Guitarras, Chiqueros, Calabazas, Pilares, Potrero, Suyo, Servilleta, Cuchicorral, Pasallal, El Overal, etc., con valores de 3 a 4 onzas de Au por tonelada (Sánchez. et. al op cit).

Pórfidos de Cu-Mo

Los Pórfidos de Cu-Mo están relacionados a intrusiones múltiples ácidas a intermedias del Batolito de la Costa. Asimismo, asociados a estos sistemas hidrotermales, también se tienen Epitermales de Au – Ag y skarn de Fe. Entre los yacimientos tipo pórfido de Cu–Mo, identificados en la cuenca Lancones se mencionan a los Pórfidos Chancadora, Orquetas, Lagartos, Cascajo Blanco, entre otros.

En el extremo oriental de la Cuenca Lancones, (Cordillera Occidental) aflora rocas volcánicas Terciarias que descansan sobre rocas Mesozoicas. Las rocas volcánicas tienen una edad Miocénica inferior a media y se denomina Formación Volcánicos Llama que está compuesta de rocas lávicas y piroclásticas de composición andesítica y la Formación Porculla, compuesto por tobas ácidas que prácticamente cubrieron gran parte de la Cordillera Occidental. Este conjunto volcánico es contemporáneo y de composición similar a los volcánicos que ocurren en Cajamarca, los cuales

albergan depósitos diseminados epitermales de alta sulfuración como Yanacocha, La Zanja, Tantahuatay así como depósitos porfiríticos de cobre con oro o molibdeno tal como existe en los depósitos cercanos La Granja, Michiquillay, Minas Conga, Cerro Corona y Galeno. A la fecha se ha identificado el depósito porfirítico Río Blanco, Chancadora (Cu-Mo), Orquetas (Cu) y Lagartos (Cu). (Sánchez et. al. op cit).

Skarns

En el contacto de las intrusiones del complejo plutónico Las Lomas, del Batolito de la Costa, y las secuencias carbonatadas de la Formación La Bocana, se tiene registro de minerales como magnetita, actinolita, granates, epidota, pirita y carbonatos de cobre, que permiten catalogarlos como skarns de hierro, sin valor económico. Dentro de estas manifestaciones metálicas se puede mencionar a Pampas Quemadas y El Noque. Los intrusivos en su mayoría presentan núcleos de sílice-sericita y es posible que estén asociados a los sistemas porfiríticos (Quispe, J., et. al., 2007).

Vetas de Baritina-Pb-Zn-Cu

Estas vetas fueron explotadas antiguamente por baritina. Podrían representar las removilizaciones de mineralizaciones volcánico-exhalativas cretáceas en etapas de fracturación tardías (Injoque et. al., 2000). Se ha recolectado muestras para el estudio de geoquímica isotópica para datar e investigar la existencia de posibles yacimientos ocultos. Estas vetas de baritina con contenido de Pb, Zn y Cu afloran en las localidades de Suyo, Algodonal y Tomapampa (Sánchez, et. al., 2007).

4.10. Minería Artesanal en el ámbito de estudio

El reporte de la Dirección de Catastro Minero del INGEMMET, muestra que en la Región Piura existen 1,481 derechos mineros que hacen un total de 980,460 has, hasta julio de 2015. Se tiene estimada un centenar de pequeñas operaciones mineras artesanales.

La actividad minera artesanal de la Región Piura se ha intensificado en los últimos años de manera exponencial. La minería de la zona se caracteriza porque casi todos

los mineros son de la Región Piura, es decir son pobladores de caseríos y comunidades que por diversos motivos han cambiado la actividad cotidiana por la minería, no obstante la presencia de los mineros del sur, también tienen participación generalmente como obreros, operarios y compradores de mineral, y relave, logrando posicionarse en algunos grupos de mineros, gracias a su conocimiento relacionado al tema de minería artesanal (Loaiza & Galloso, 2010).

Al igual que en el resto del país, la mayoría de los mineros artesanales, desarrolla sus actividades en derechos mineros de terceros y en algunos casos de manera permanente, posibilitando un gran movimiento logístico en los pueblos cercanos de las operaciones mineras, así como también se dinamizan la economía local generando demanda de servicios, encareciendo las ciudades como consecuencia propia de la dinámica económica.

Los mineros artesanales están organizados en asociaciones (Asociación de Mineros Artesanales Porfirio Díaz Nestares y Asociación de Mineros Artesanales Virgen del Rosario), Empresas (Mineros Artesanales San Sebastián S.A. y Empresa Minera Chalco S.R.L.) y personas naturales. El proceso de formalización viene siendo asumido por el Gobierno Regional con el apoyo de entidades del Gobierno Nacional.

Los mineros del ámbito de estudio tienen representación en un gremio de carácter Nacional, la Federación Nacional de Mineros Artesanales del Perú. Dicha Federación, viene trabajando en programas de capacitación para sus agremiados, en temas relacionados al proceso productivo, así como en temas legales y de gestión empresarial (Loaiza & Galloso, op. cit.)

4.10.1. Organización y Sistemas de Trabajo

En la mayoría de casos, las unidades productivas están organizadas en función a la experiencia práctica de sus integrantes, cada grupo ha adoptado formas propias de trabajo, tomando en consideración de manera muy empírica, parámetros de orden económico, técnico y social.

La asignación de tareas se realiza de acuerdo a la habilidad de cada operador, por ejemplo, el trabajo se distribuye de acuerdo al ciclo de minado, preparación, perforación-voladura, limpieza-acarreo y si fuera el caso otro grupo se encarga del procesamiento.

Los trabajos de mantenimiento y cuidado de las labores subterráneas, así como las labores superficiales, no tienen la misma prioridad. No se tienen registros de los estándares e indicadores productivos, sin embargo se ha podido apreciar el manejo de indicadores estandarizados a través de la práctica cotidiana.

El trabajo se realiza en jornadas diarias de 10 a 12 horas y en “campañas” que pueden durar hasta 15 días, sin embargo la operación se abandona si durante el trabajo los resultados económicos no son favorables o la geometría de la veta es malograda por derrumbes, inundaciones o falta de ventilación. (Loaiza & Galloso, op. cit.).

4.10.2. Exploración Minera Artesanal

La ubicación de vetas de oro, caracterizadas por numerosas vetillas que pueden o no guardar relación entre sí, y cuyos afloramientos, de espesor predominantemente delgados (a veces 1 cm de espesor), se realiza mediante la detección visual de estas venillas, exposición de la misma hasta poca profundidad y determinación inmediata in situ de su contenido de oro. Ello permite discriminar de inmediato las numerosas venillas de cuarzo estéril que también afloran en la zona, y continuar con la exploración en dirección de las mejores leyes.

La “exploración artesanal” es realizada por pequeños grupos de 2 a 4 personas, durante la travesía por zonas de algún antecedente de ocurrencia minera, los mineros “exploradores” identifican las ocurrencias de cuarzo, tomándolas como una guía mineralógica. Dependiendo de su ocurrencia, se realiza un rastreo de su proveniencia, generalmente cuesta arriba, hasta donde se evidencie una mayor cantidad de cuarzo dispuesto en la superficie, entonces se puede localizar el afloramiento para posteriormente determinar su rumbo y su inclinación; finalmente se realiza un cateo en la zona, luego del muestreo se realizará una prueba de la

concentración del metal a través de la “puruña” o platito lavador (foto 1). Se evalúa la posibilidad económica, para su posterior extracción. (Loaiza & Galloso, op. cit.).



Foto 1. Prueba in situ de concentración de oro para su determinación de ley del mineral con puruña o platito lavador.

4.10.3. Extracción del mineral

En la zona de estudio, los operadores mineros trabajan yacimientos de oro que son detectados y trabajados primero de manera superficial, debido a que se explota a partir de los afloramientos, luego se continúa con labores horizontales y en su mayoría verticales, llegando a profundizar a más de 80 m sobre la estructura mineralizada.

La actividad minera artesanal aurífera en la región Piura se viene realizando hace 20 años aproximadamente, fundamentalmente en lavaderos en los lechos de los ríos. No obstante esta actividad se ha incrementado de manera vertiginosa en los últimos años en los distritos de Suyo, Las Lomas, Lancones y Paimas, se estima la existencia de más de 1,000 operadores mineros artesanales.

La subida sostenida de los precios de los metales del pasado reciente, ha posibilitado el acceso a una oportunidad de negocio, sumado a la escasa actividad productiva de la agricultura y la ganadería, se ha hecho propicia la incursión en esta actividad económica, ahora de manera permanente.

Para la mayoría de casos en el país, los afloramientos de minerales económicos fueron evidenciados por los mineros artesanales, sin embargo para el caso de la zona de estudio, se tiene antecedentes que estas fueron evidenciadas por exploraciones de compañías exploradoras tales como BHP Billiton, Buenaventura, Manhattan, entre otras.

Luego de concluir con los trabajos de cateo y de haber identificado el yacimiento, determinando la geometría del mismo, por lo general son vetas de espesor reducido y alta ley (las vetas generalmente tienen de 1 y 10 cm, y leyes que varían de 15 a 250 g/TM de oro), los mineros artesanales determinan el método de explotación, pero debido a la falta de recursos económicos y conocimientos técnicos, las operaciones se desarrollan siguiendo el cuerpo mineralizado, con herramientas básicas e intensa mano de obra (Loaiza & Galloso op cit).

El minero artesanal de la zona de estudio extrae el mineral por el método de “circado” o minado selectivo, que consiste en la extracción de la roca caja piso, con perforación y voladura, si fuera el caso, para posteriormente sólo beneficiar la estructura mineralizada económica.

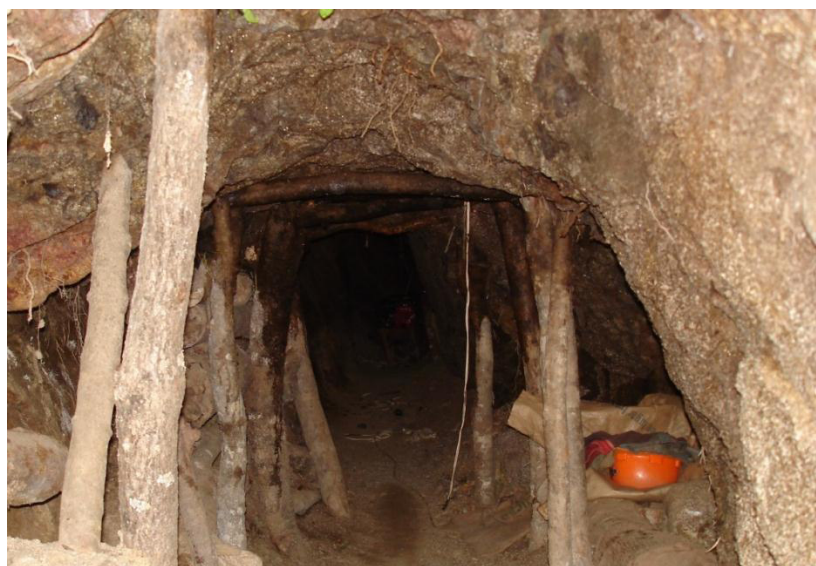


Foto 2. Labor de acceso y extracción de mineral. Vista de interior

de galería estabilizada con estructura de madera de la zona.

Los avances en el interior mina se hacen siguiendo la mineralización (foto 2), por lo que el material de desmonte generalmente es dispuesto en los exteriores de la labor, sin embargo en algunos casos es usado para afianzar el sostenimiento de alguna zona de trabajo, mientras que el mineral de cabeza es dispuesto en patios de acopio (foto 3). Es conveniente destacar que algunas estructuras mineralizadas se encuentran en ambientes volcánicos formando ramificaciones de vetillas de oro. En este caso los mineros artesanales pueden explotar también lo que ellos llaman caja, que en laboratorio arrojan concentraciones de 0,5 a 4 g/TM de oro. (Loaiza & Galloso, op. cit.).



Foto 3. Patio de acopio de mineral extraído en operación minera artesanal

4.10.4. Procesamiento del mineral

Luego de la extracción del mineral mediante carretillas o con un sistema de poleas (foto 4), y dispuesto en el patio de almacenamiento, se procede al tratamiento del mineral.



Foto 4. Pique para extracción de mineral de labores subterráneas con sistema de poleas.

4.10.4.1. Preparación mecánica

El tratamiento del mineral comienza con la selección manual del material con mayor ley antes de ser procesado o comercializado, actividad conocida como el “pallaqueo” (foto 5). Consiste en incrementar el valor del mineral a través de la reducción del tamaño de mineral hasta 1/2 pulgada con el chancado manual con combas.

Es posible también realizar la reducción del tamaño de mineral a través del proceso mecánico con chancadora (foto 6).



Foto 5. Reducción del tamaño del mineral con chancado manual. Se obtiene mineral de 1/2 pulgada. Sector Servilleta



Foto 6. Preparación mecánica de mineral aurífero con chancadora de quijadas.

4.10.4.2. Molienda y Amalgamación

Por lo general la molienda se realiza en seco, para facilitar su descarga y manipuleo, y especialmente para evitar que el mineral permanezca adherido a las paredes y bolas del molino, puesto que además el mismo molino es usado para procesos continuos de otros clientes durante la jornada de trabajo.

Si se realiza la molienda en molinos, entonces la relación es de 8 latas (01 lata equivale a 30 o 35 kg de mineral) por cada hora y media para material previamente chancado a -1/2 pulgada.

La molienda en los quimbaletes se realiza cuando las leyes del mineral son altas y se trabaja a un ritmo promedio de 01 lata por cada hora, o incluso un tiempo mayor si la ley es muy alta.

La amalgamación es el proceso de recuperación que emplea el minero artesanal para la recuperación de los metales preciosos. El oro, la plata y algunas de sus combinaciones tienen la propiedad de juntarse con el mercurio. Estas aleaciones se llaman amalgamas. La separación del metal precioso y el mercurio se realiza mediante la destilación.

Los mineros artesanales del ámbito de estudio, por lo general realizan la amalgamación en quimbaletes que son de propiedad de terceros. También es recuperado a través de molinos de bolas. Pero en la mayoría de casos no realizan

esta actividad puesto que debido al tipo de mineral asociado a sulfuros, es preferible realizar el procesamiento por otros métodos que son ejecutados por plantas de tratamiento más sofisticadas. Las pérdidas de mercurio oscilan entre 20 a 400 gramos por lata de mineral. Este a su vez debe ser el contenido promedio de mercurio en los relaves de quimbaleta.

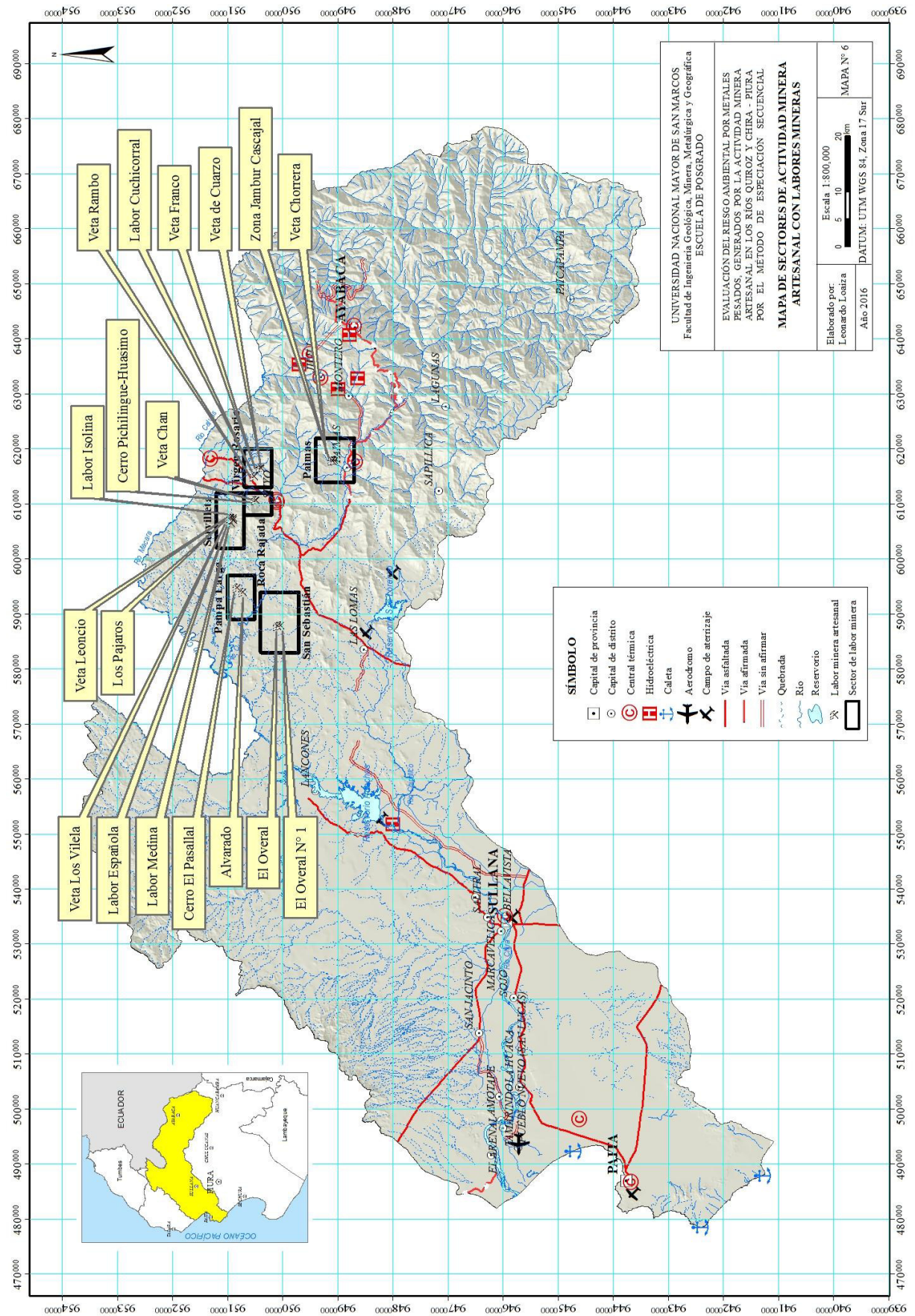
Durante la amalgamación, es muy común que exista pérdida de mercurio, esta acción es el resultado de aspectos técnicos que están directamente relacionados a la producción. La mayor parte de estos factores son desconocidos o no se toman en cuenta por los mineros. Por ello es muy posible que se pierda mercurio durante este tratamiento.

El método de amalgamación posibilita procesar cantidades muy pequeñas (15 kg o 1/2 lata), lo que a su vez permite al minero obtener liquidez inmediata para afrontar eventualidades económicas.

En el ámbito de estudio se realiza minería artesanal de manera intensiva y distribuida principalmente en los siguientes sectores, cuyos resultados se muestran en el cuadro 10 (ver figura 29).

- Servilleta
- Cuchicorral
- San Sebastián
- Pampa Larga
- Jambur
- Roca Rajada

La ubicación geográfica donde se realiza actividad minera por los operadores mineros, hace presumir la posibilidad que se altere el ecosistema, lo cual se demostrará más adelante con el estudio de sedimentos (ver mapa 6) (Loaiza & Galloso, op. cit.).



Cuadro 10. Resultados de análisis de muestras de sectores mineralizados

	N°	Muestra	Au g/TM	Ag ppm	Cu ppm	Mo ppm	Pb ppm	Zn ppm	As ppm
Sector Servilleta	1	La Española	18,85	5,65	1368	2,23	33,7	41	10
	2	Los Vilela	278,28	>10	2665	15,6	59,3	678	34
	3	Veta Leoncio	38,25	9,5	1674	4,49	1,7	<0,5	3
	4	Labor Minera Isolina	8,83	2,33	3988	11,6	5,8	62	<1
Sector Cuchi corral	5	Cuchicorral	103	4,9	174	1,92	10,7	18	15
	6	Veta Rambo	0,24	0,64	2112	5,72	80,1	25	8
Sector Roca Rajada	7	Veta Pichilingue - Huásimo	0,53	2	765,3	3,57	15,4	3488	46
Sector San Sebastián	8	El Overal	95,17	>10	3399	6,96	4052	625	>100 00
	9	El Overal I	23,98	>10	664,1	8,79	993,4	636	8969
Sector Pampa Larga	10	Cerro Pasallal, Bolsa del Diablo	0,47	0,55	166,7	3,03	69,4	160	528
Sector Jambur	11	Cascajal	13,16	>10	506,7	3,03	69,4	1311	27
	12	Veta Chorrera	23,86	>10	527,2	3,04	839,6	1039	187

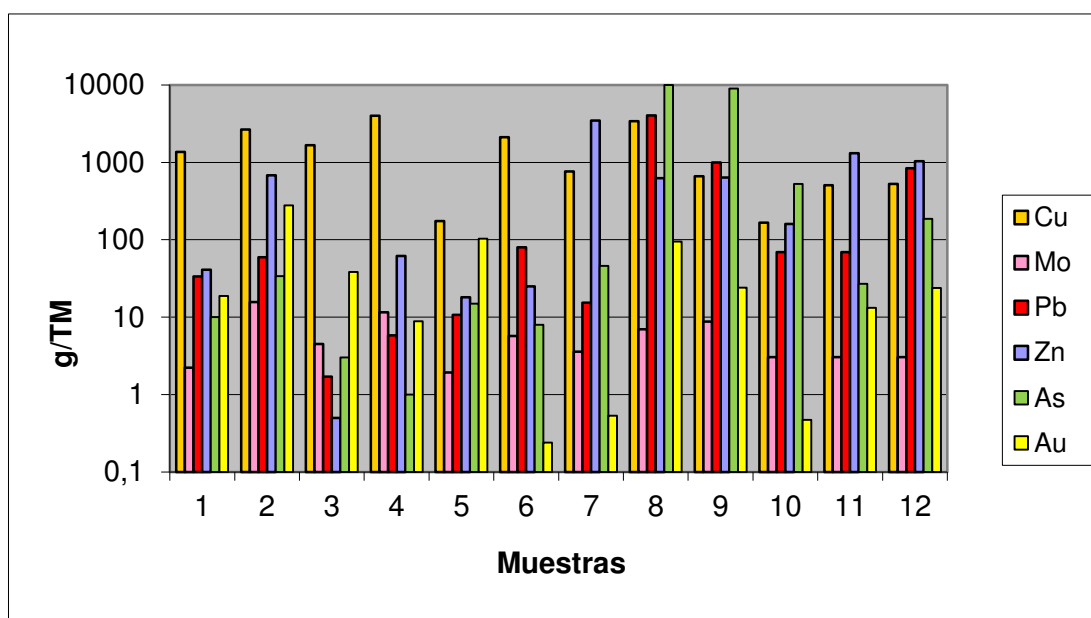


Figura 2. Abundancia de principales elementos en yacimientos de oro

4.11. Evaluación de las condiciones ambientales

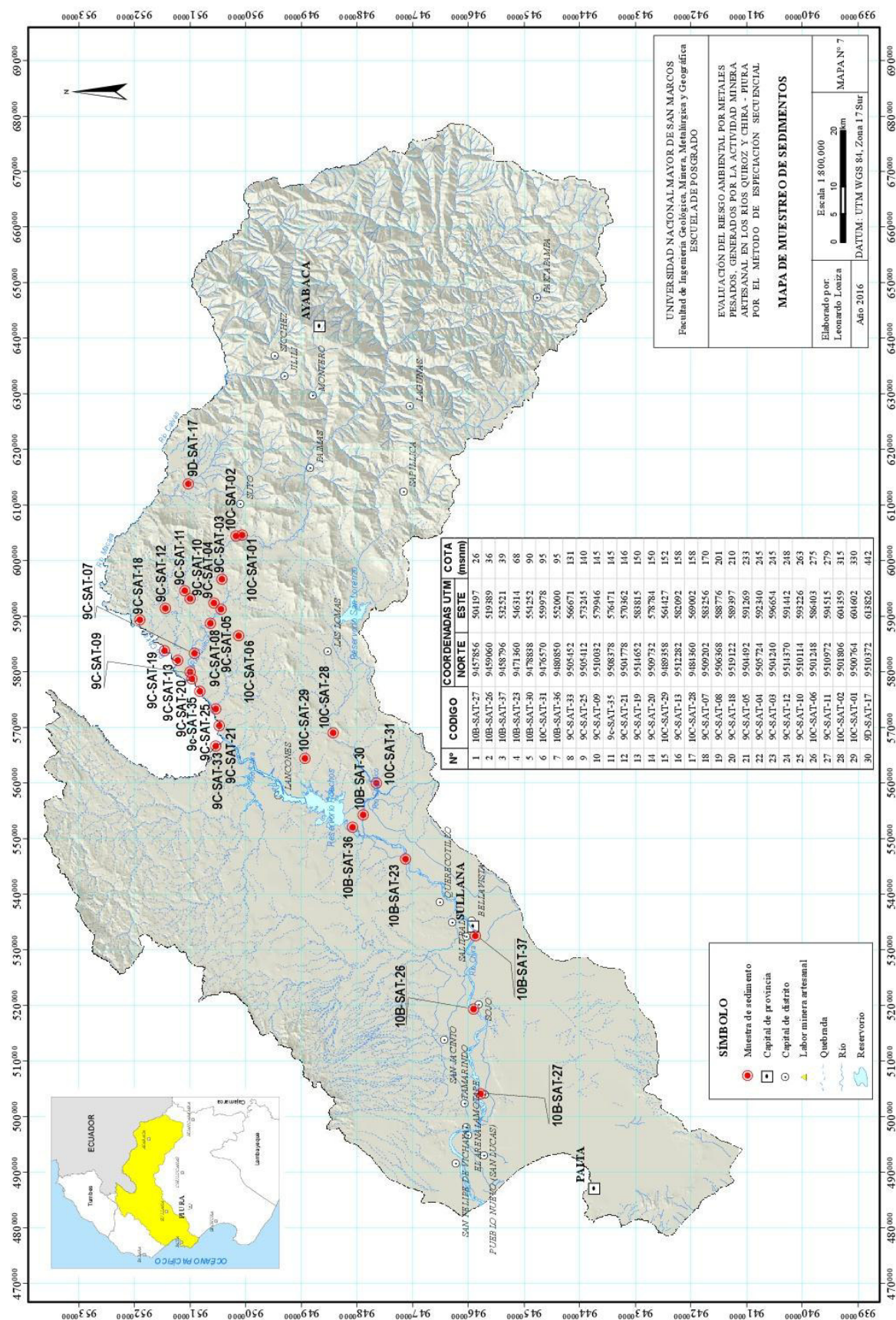
4.11.1. Ubicación de las estaciones de muestreo

Se diseñó un plan de muestreo del recorrido de los ríos Quiroz y Chira, que se encuentran en el contexto del ámbito de estudio. Se tomaron 30 muestras de sedimentos activos de corriente y sus correspondientes parámetros físico-químicos de agua in-situ en 30 estaciones (ver cuadro 11, figura 3 y mapa 7).

Cuadro 11. Ubicación de las estaciones de muestreo de sedimentos

N°	CODIGO	COORDENADAS UTM		Altitud msnm	Código de Hoja	Lugar próximo
		NORTE	ESTE			
1	9C-SAT-05	9504492	591269	233	LAS PLAYAS	Hda. San Sebastian
2	10C-SAT-02	9501806	604359	315	LAS LOMAS	El Pastor
3	9C-SAT-04	9505724	592340	245	LAS PLAYAS	Bolsa del Diablo
4	9C-SAT-10	9510114	593226	263	LAS PLAYAS	Saucillo
5	9C-SAT-11	9510972	594515	279	LAS PLAYAS	Huar Huar
6	9C-SAT-12	9514370	591442	248	LAS PLAYAS	Cerro Pacay
7	9C-SAT-18	9519122	589397	210	LAS PLAYAS	Sapacilla
8	10C-SAT-01	9500764	604602	330	LAS LOMAS	Puente Quiroz
9	9C-SAT-19	9514652	583815	150	LAS PLAYAS	Pampa Larga
10	9C-SAT-13	9512282	582092	158	LAS PLAYAS	Remolino
11	9C-SAT-09	9510032	579946	145	LAS PLAYAS	Encuentro del Quiroz
12	9C-SAT-20	9509732	578784	150	LAS PLAYAS	Encuentros de Romero
13	9C-SAT-07	9509202	583256	170	LAS PLAYAS	Hda. Pampa Larga
14	10C-SAT-06	9501248	586403	275	LAS LOMAS	Lacas
15	9C-SAT-03	9504240	596654	245	LAS PLAYAS	Valdivia
16	9C-SAT-08	9506368	588776	201	LAS PLAYAS	El Milagro-Valle Hermoso
17	9C-SAT-25	9505412	573245	140	LAS PLAYAS	Garrotazo
18	9C-SAT-21	9504778	570362	146	LAS PLAYAS	El Jardín-Camarones
19	10C-SAT-29	9489358	564427	152	LAS LOMAS	Pilares
20	10C-SAT-28	9484360	569002	158	LAS LOMAS	Jazmin del Tamarindo
21	9D-SAT-17	9510372	613826	442	LA TINA	Pungala
22	9C-SAT-33	9505452	566671	131	LAS PLAYAS	Alamor
23	10C-SAT-31	9476570	559978	95	LAS LOMAS	Las Playas
24	10B-SAT-30	9478838	554252	90	SULLANA	Riecito
25	10B-SAT-23	9471360	546314	68	SULLANA	Chalacala
26	10B-SAT-37	9458796	532521	39	SULLANA	Suena el Agua
27	10B-SAT-26	9459060	519389	36	SULLANA	Sojo
28	10B-SAT-27	9457856	504197	26	SULLANA	El Tambo
29	9C-SAT-35	9508378	576471	145	LAS PLAYAS	La Noria
30	10B-SAT-36	9480850	552000	95	SULLANA	Santa Victoria

Mapa N° 07 Muestreo de sedimentos



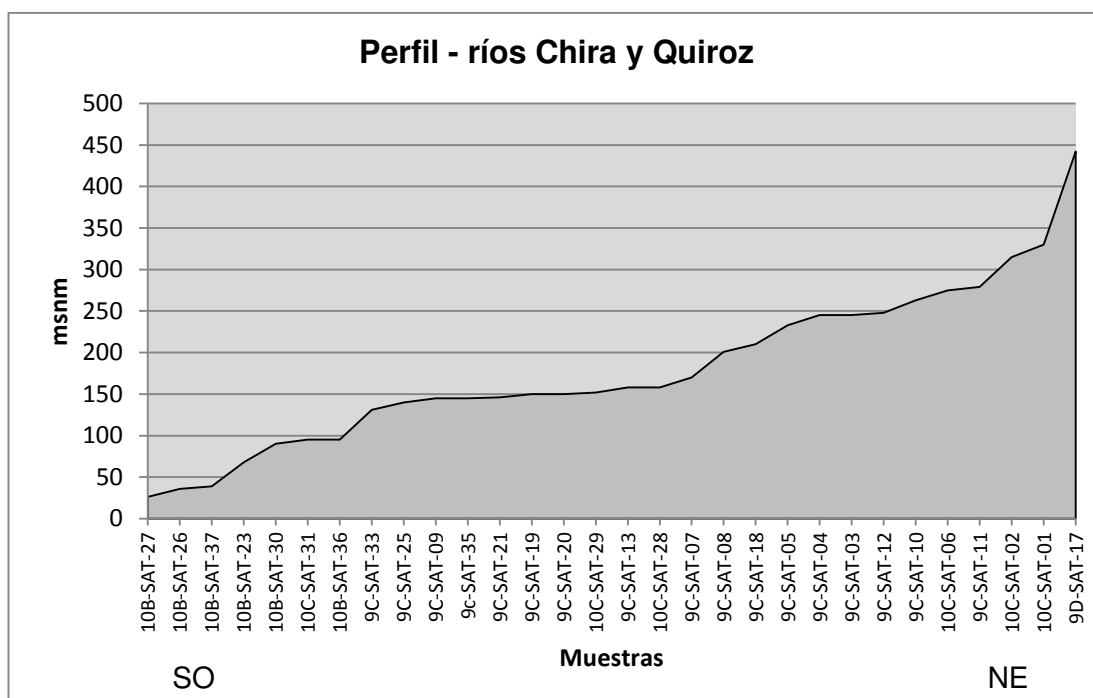


Figura 3. Distribución del muestreo de acuerdo a cota

4.11.2. Procedimiento de muestreo de sedimentos superficiales

Las muestras de sedimentos fueron tamizadas a malla 30 ASTM (0,6 mm). Cada muestra tuvo un peso aproximado de 3.5 kg, fueron colocadas en bolsas microporosas, etiquetadas y embaladas (fotos 7 y 8). Asimismo en cada punto de muestreo de sedimentos se controlaron los parámetros físicos-químicos del agua que albergaban los sedimentos (temperatura, pH, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos).



Foto 7. Toma de muestras de sedimentos de corriente - río Quiroz



Foto 8. Materiales empleados para la toma de muestras de sedimentos

En cada lugar de muestreo se tuvo cuidado de que la muestra recogida no estuviera contaminada con material orgánico. Ellas se mantuvieron en frío hasta que fueron enviadas al laboratorio para su respectivo análisis. El control de los parámetros físicos se realizó con el instrumento Combo pH & EC Waterproof HI 98130.

En el control de calidad se emplearon materiales de referencia, duplicados y blancos, que aseguraban un alto grado de certeza en el proceso de determinación de los contaminantes. Los análisis se realizaron en los laboratorios del Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET).

4.12. Análisis de sedimentos

4.12.1. Metales pesados

Los análisis de metales totales en sedimentos, se realizó de acuerdo al método de ensayo Análisis de Elementos Mayores en muestras de roca y minerales por ICP-AES y método, Análisis de Elementos Menores en muestras de rocas por ICP-AES. Las muestras se sometieron a una digestión multiácida (HCl, HNO₃, HF, HClO₄), excepto para el Tl, Cd y Hg, cuya digestión fue con agua regia. Tanto para elementos mayores como para elementos menores se utilizó el espectrómetro ICP-AES Varian 735 ES-Radial, mientras que para el Tl, Cd y Hg, la lectura se realizó con el espectrómetro ICP-MS Perkin Elmer, Nexion 300D (ver cuadro 12).

Cuadro 12. Método y digestión aplicada para la determinación de elementos en sedimentos

Elemento	Límite de detección (ppm)	Método	Digestión
As	5	ICP OES	MULTIACIDA
Cd	0.02	ICP MS	AGUA REGIA
Co	1	ICP OES	MULTIACIDA
Cr	1	ICP OES	MULTIACIDA
Cu	2	ICP OES	MULTIACIDA
Ni	5	ICP OES	MULTIACIDA
Pb	5	ICP OES	MULTIACIDA
Tl	0.03	ICP MS	AGUA REGIA
Zn	1	ICP OES	MULTIACIDA
Hg	0.01	ICP MS	AGUA REGIA

Como parámetro para la determinación de los niveles máximos permisibles se tomaron como referencia los límites de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía para Suelos (CMJA). Luego de la evaluación de los parámetros de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para suelos, D.S. N° 002-2013-MINAM y los parámetros del Consejo Canadiense de Ministros de Ambiente (CCME, 2002) para valores de nivel de efecto probable (PEL, por sus siglas en inglés), se decidió trabajar con los parámetros de CMJA debido a que se evalúa mayor cantidad de elementos además presenta de manera más didáctica los niveles tanto para investigación como para intervención, no obstante al ser, todas las normas para el caso del estudio, referenciales, cualquiera de las tablas puede ser empleada debido a que los límites máximos se encuentran muy parecidos entres si sean para suelos como para sedimentos.

4.12.2. Umbrales de contaminación

Los valores de referencia e intervención son estimados en función a los umbrales de toxicidad de los distintos contaminantes, que conlleva sistema de alerta, vigilancia y control o de intervención, estos valores son comparados con los niveles recomendados por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (1999) para suelos (Cuadro 13), aplicados para suelos de uso agrícola y considerando la naturaleza de los suelos (ácido, neutro o alcalino).

La determinación de los umbrales de toxicidad está en función de los cálculos de valores normales o medianas que representa los suelos naturales, no contaminados, para que luego de determinar el fondo geoquímico de pueda determinar los umbrales mínimos que pueden representar riesgo ambiental. Para la determinación de la contaminación se utilizan los niveles de referencia, que equivale a valor máximo para suelos normales.

Los umbrales definidos según la Junta de Andalucía, no pueden definirse con un solo valor el nivel de toxicidad por lo que se ha establecido distintos niveles de contaminación, los que mejor se acomodan a la materia de la investigación es el aplicado para la agricultura y tiene los siguientes niveles.

1. Nivel de referencia, que representa el máximo valor permisible para los suelos no contaminados, es el resultado de una serie de estudios realizados en el Reino Unido, Holanda, China, lo cual define un límite representativo para cada elemento estudiado. Para este umbral se debe conocer el pH del suelo y el contenido total de As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl y Zn.
2. Nivel de investigación, en este nivel los suelos se encuentran contaminados y se proponen una serie de determinaciones para evaluar la posible toxicidad de la contaminación. Se establecen dos sub-niveles de peligrosidad.

a. Sub-nivel de investigación recomendable.

Es el sub-nivel de alerta a partir del cual se sospecha que puede existir una contaminación altamente tóxica. A este sub-nivel se recomienda realizar una serie de determinaciones para precisar el posible grado de toxicidad de la contaminación (además de las determinaciones reguladas en el nivel anterior):

- Parámetros del suelo: textura, contenidos en materia orgánica, carbonatos y oxi-hidróxidos de Fe libre.

- Elementos traza. Se recomienda determinar el contenido de elementos de metales solubles en agua y extraíbles por EDTA (ácido etilén diamino tetra acetato disódico; agente quelante o secuestrante).

b. Sub-nivel de investigación obligatoria.

Los resultados demuestran que el suelo se encuentra contaminado y se establece la obligatoriedad de investigar adecuadamente esta contaminación y se recomienda la extracción secuencial.

3. Nivel de intervención, donde se admite que el suelo encuentra contaminado a niveles peligrosos y debe proceder a su remediación de manera urgente. Dado el poco efecto que tiene el pH sobre la dispersión de ciertos elementos (arsénico, cromo, mercurio, molibdeno), se consideran valores únicos tanto para suelos ácidos como para los neutros o alcalinos.

Cuadro 13. Límites de calidad de suelos sugeridos por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía en ppm (mg/kg) (1999)

Parámetro	NIVEL DE REFERENCIA		NIVEL DE INVESTIGACIÓN				NIVEL DE INTERVENCIÓN	
	pH <7	pH >7	RECOMENDABLE		OBLIGATORIA		pH 7	pH >7
			pH <7	pH >7	pH <7	pH >7		
As	<20		20 – 30		30 – 50		>50	
Cd	<2	<3	2 – 3	3 – 5	3 – 7	5 – 10	>7	>10
Co	<20	<50	20 – 50	50 – 150	50–100	150–300	>100	>300
Cr	<100		100 – 250		250 – 450		>450	
Cu	<50	<100	50 -150	100- 300	150-300	300-500	>300	>500
Hg	<1		1-3		3-10		>10	
Ni	<40	<50	40 – 80	50-100	80 –200	100–300	>200	>300
Pb	<100	<200	100-250	200–400	250–350	400 -500	>350	>500
Tl	<1		1-3		3-5		>5	
Zn	<200	<300	200–300	300–500	300–600	500–1000	>600	>1000

Fuente. CMJA (2009) tomado de Chira (2010)

4.13. Parámetros fisicoquímicos de muestreo en aguas

4.13.1. Temperatura (T)

Influye de forma significativa en las especies acuáticas determinando su metabolismo, productividad primaria, respiración y descomposición de la materia orgánica.

Un líquido caliente que vuelca a un curso receptor, puede aumentar la temperatura del entorno e incidir en la solubilidad del oxígeno disuelto en él, a mayor temperatura disminuye la solubilidad del oxígeno, influye también en las velocidades de las reacciones químicas, en los usos del agua y en la vida de la flora y fauna acuática, puesto que puede provocar la coagulación de las proteínas de la materia orgánica y aumentar la toxicidad de algunas sustancias.

4.13.2. Potencial de Hidrógeno (pH)

Es la forma de medir la concentración de iones hidrógeno en una disolución. El rango de pH en el cual pueden interactuar los ecosistemas y sobrevivir las especies que lo conforman, está sumamente restringido, por lo cual si este valor es alterado, los procesos biológicos que normalmente se llevan a cabo pueden ser perturbados y/o inhibidos y las consecuencias son adversas. El pH óptimo de las aguas debe estar entre 6,5 y 8,5, de decir entre neutra y ligeramente alcalina, el máximo aceptado es 9. Las aguas de pH menor de 6,5 son corrosivas debido al anhídrido carbónico, ácidos o sales ácidas que tienen en disolución.

4.13.3. Conductividad Eléctrica (CE)

La conductividad eléctrica es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura de medición. Cuanto mayor sea la cantidad de sólidos o sales disueltas mayor será la conductividad.

La salinidad puede modificar el crecimiento de los microorganismos, ya que influye en los procesos metabólicos, las modificaciones de la misma alteran los procesos de transferencia de materia debido a las diferencias de presión osmótica. Es un parámetro difícil de corregir en aguas residuales, por lo que su mejor tratamiento es la prevención.

4.13.4. Sólidos totales disueltos (TDS)

El término TDS describe la cantidad total de sólidos disueltos en el agua. La TDS y la conductividad eléctrica están estrechamente relacionadas. Cuanto mayor sea la cantidad de sales disueltas en el agua, mayor será el valor de la conductividad eléctrica. El cloruro de sodio por ejemplo se encuentra en el agua como Na^+ y Cl^- . El agua de alta pureza que en el caso ideal contiene solo H_2O sin sales o minerales tiene una conductividad eléctrica muy baja. La temperatura del agua afecta a la conductividad eléctrica de forma que su valor aumenta de un 2 a un 3 % por grado Celsius. Por otro lado, la conductividad del agua es la suma de las conductividades individuales de cada uno de los iones que se encuentran en la solución acuosa.

Por ejemplo el ión hidrógeno H^+ , es mucho mejor conductor de la corriente eléctrica que el ión Na^+ . Los dos tienen la misma carga (+1), pero como el protón es mucho más ligero ($\text{H}^+=1$ gr/mol, $\text{Na}^+=23$ gr/mol), se desplaza o mueve mucho más aprisa que el ión sodio.

En las aguas naturales se asume que aunque el contenido de sales disueltas entre dos muestras de agua es diferente, la distribución en composición porcentual de cada uno de los iones que se encuentran en solución es más o menos similar, por lo que una comparación entre sus valores de conductividad es equivalente a su concentración en sales disueltas.

La conductividad de una solución se expresa en Siemens/cm (S/cm) miliSiemens/cm (mS/cm) o microSiemens/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$). En aguas naturales es conveniente expresar su conductividad en ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Para fines prácticos se establece la siguiente relación: Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm} = \text{ppm STD (Sólidos Totales Disueltos)} \times 2$

“La conductividad en microsiemens/cm es equivalente a los STD en partes por millón multiplicado por dos”.

Los Estándares de Calidad de Agua (ECA) normado por D.S. N° 015-2015-MINAM define a los parámetros siguientes (ver cuadro 14).

**Cuadro 14. Estándares de Calidad de Agua (ECA)
D.S. N° 015-2015-MINAM**

Parámetro	Unidad	Categoría			
		1 Poblacional y recreacional	2 Actividades Marino Costeras	3 Riego de Vegetales y bebidas de animales	4 Conservación del Ambiente acuático
pH	Unidad de pH	5,5 – 9,0	6,8 – 8,5	6,5 – 8,5	6,8 – 8,5
CE	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1500		5000	1000
TDS	mg/L	1000 - 1500			
T	Celsius	$\Delta 3\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta 3\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta 3\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta 3\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fuente. D.S. 015-2015-MINAM

4.14. Alteraciones Ambientales Producidas por la Minería Artesanal

La explotación de los yacimientos del ámbito del estudio está dando lugar a una serie de modificaciones en el medio ambiente de mayor o menor intensidad. Las alteraciones que, con carácter general, pueden ocasionar las pequeñas operaciones mineras pero explotadas de manera intensiva, están relacionadas a alteraciones en la atmósfera, en las aguas, de la flora y la fauna, de los suelos, en los procesos físicos, de la morfología del terreno y del paisaje, y alteraciones del ámbito socio-cultural.

Las alteraciones ambientales producidas por la minería artesanal no son distintas de las generadas por una gran empresa, la diferencia radica fundamentalmente en que los primeros no toman ninguna medida para mitigar, mientras que los segundos están sujetos a la fiscalización periódica por parte de las autoridades.

Analizados individualmente los efectos que causan las explotaciones de la minería de pequeña escala, puede decirse que las modificaciones del relieve por depresiones, rellenos, escombreras, etc., son modestas en general, debido a la reducida extensión de los trabajos de cada una de ellas. Por el contrario, la falta de medidas de control ambiental adecuadas en los vertidos tóxicos puede ocasionar serias alteraciones en la atmósfera, las aguas y los suelos. (Aranibar, 2003).

La fauna y la vegetación pueden ser afectadas en relación con las dimensiones de la explotación y cuanto implique la contaminación del aire, de los campos de cultivo y de las aguas de riego o para el abastecimiento de poblaciones y ganados. En este caso, un intenso foco de contaminación puntual, puede ocasionar efectos graves sobre un colectivo. Sin embargo, las explotaciones de la pequeña minería y minería artesanal se concentran en áreas determinadas en las que, además, las labores están dispuestas muy próximas unas de otras. Esto tiene por resultado que, si bien los efectos unitarios de cada explotación pueden ser de limitada importancia, cuando se suman los de todas las explotaciones de un área, el alcance aumenta en progresión geométrica, llegándose a generar focos contaminantes de elevada intensidad cuyos efectos se hacen evidentes a largas distancias, o pueden dañar ambientalmente grandes extensiones de terreno en el entorno de las labores (Loaiza & Galloso, op. cit.).

En resumen, la suma de los efectos de multitud de pequeñas explotaciones concentradas en un área, equivale en la práctica a los causados por una gran explotación, con el agravante de que las capacidades técnicas y financieras que podrían corregir los pasivos ambientales no son equiparables en absoluto con una de pequeña escala. Las operaciones mineras de pequeña escala, derivan en aspectos ambientales como:

- Generación de polvo en la planta concentradora
- Generación de residuos sólidos
- Generación de gases de combustión de vehículos
- Consumo de hidrocarburos
- Consumo de productos químicos
- Generación de desmonte

- Generación de agua residual industrial
- Generación de relave
- Generación de aceite usado

4.15. Parámetros Fisicoquímicos

Se tomaron mediciones in-situ (ver cuadro 15 y foto 9) para la determinación de los parámetros fisicoquímicos.

4.15.1. Temperatura

Los valores de temperatura registrados para los puntos de muestreo de los ríos Chira y Quiroz varían entre 25,5 y 34,2 °C, las estaciones donde se registró una temperatura menor son aquellas ubicados en las zonas que corresponde a la provincia de Ayabaca y los de mayor temperatura son aquellos de menor altitud. Se aprecia altas temperaturas que podría generar un ambiente propicio para el desarrollo de materia orgánica sin embargo la pendiente y fuerte circulación de las aguas podrían disipar tal situación (ver figura 4).

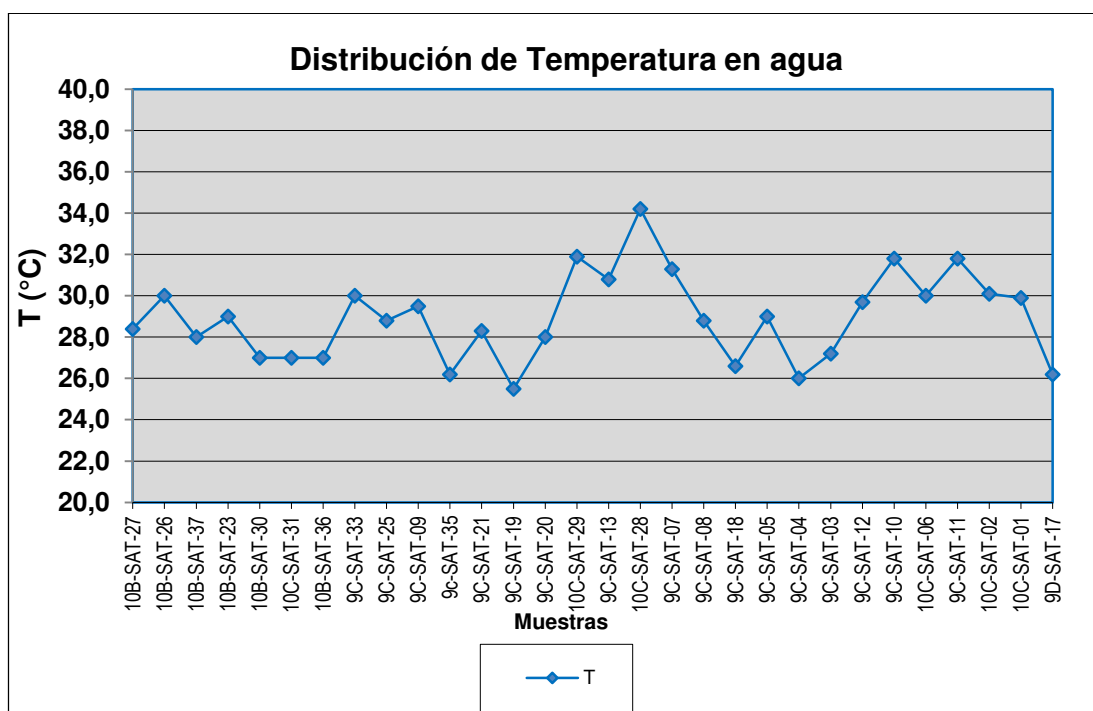


Figura 4. Temperatura de agua en puntos de muestreo

4.15.2. Potencial de Hidrógeno (pH)

Los valores de pH obtenidos en los ríos Quiroz y Chira varía entre 7,47 (punto de muestreo Saucillo) y 9,4 (punto de muestreo Las Playas), asimismo los puntos Puente Quiroz (SAT-01) tiene pH 9,21, El Pastor (SAT-02) 9,24, Cerro Pacay (SAT-12) 9,23, Valdivia (SAT-03) 9,25, Jazmín del Tamarindo (SAT-28) 9,3, el contexto geológico conformado por rocas carbonatadas neutraliza la posibilidad de ocurrir un pH menor a 7. Sin embargo de acuerdo a los ECA el límite máximo para la categoría 03 es de 8,5 lo cual evidencia que se está superando el límite superior.

El suelo alcalino de los puntos de muestreo se puede atribuir a la presencia de minerales los mismos que liberan carbonato de calcio. Los resultados de evaluación se presentan en la figura 5.

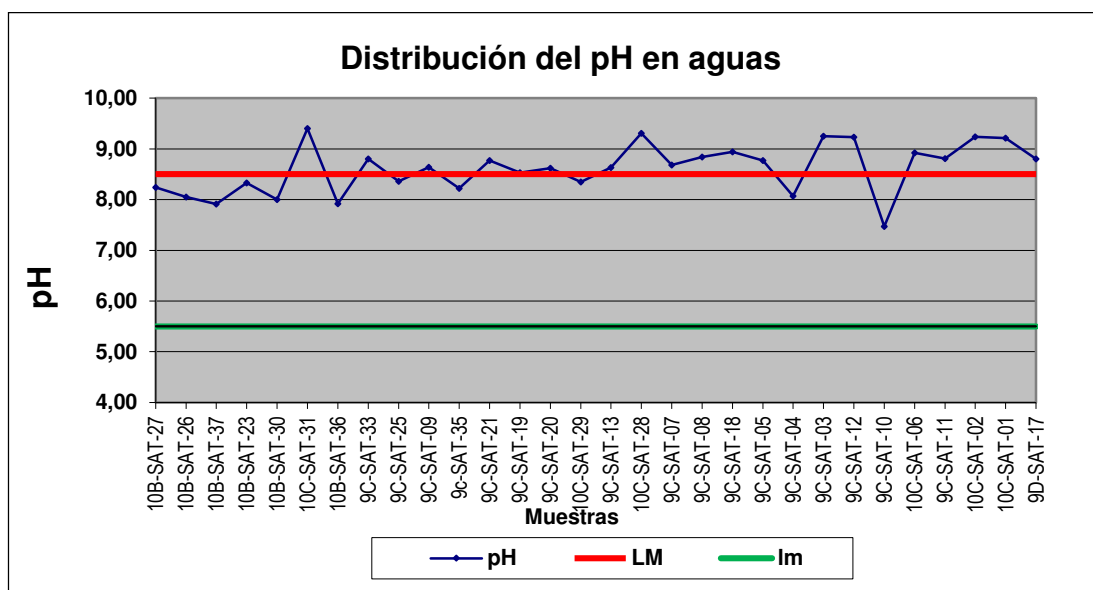


Figura 5. pH en aguas de puntos de muestreo

LM: Límite Máximo

Im: límite mínimo

ECA DS 015-2015-MINAM

4.15.3. Conductividad eléctrica en aguas (CE)

La conductividad eléctrica en los puntos de muestreo en la cuenca del río Quiroz y Chira varían desde los 236 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (muestra SAT-19, Pampa Larga) y 2513 $\mu\text{S}/\text{cm}$

(muestra SAT-04, Bolsa del Diablo), ambas muestras corresponden a zonas contexto mineralizado conocidas y que en la actualidad se viene explotando de manera artesanal.

De acuerdo al ECA de aguas, la categoría que se considera para la evaluación es la categoría 03 que corresponde a Riego de Vegetales y bebidas de animales, las muestras no superan los límites permitidos (ver figura 6).

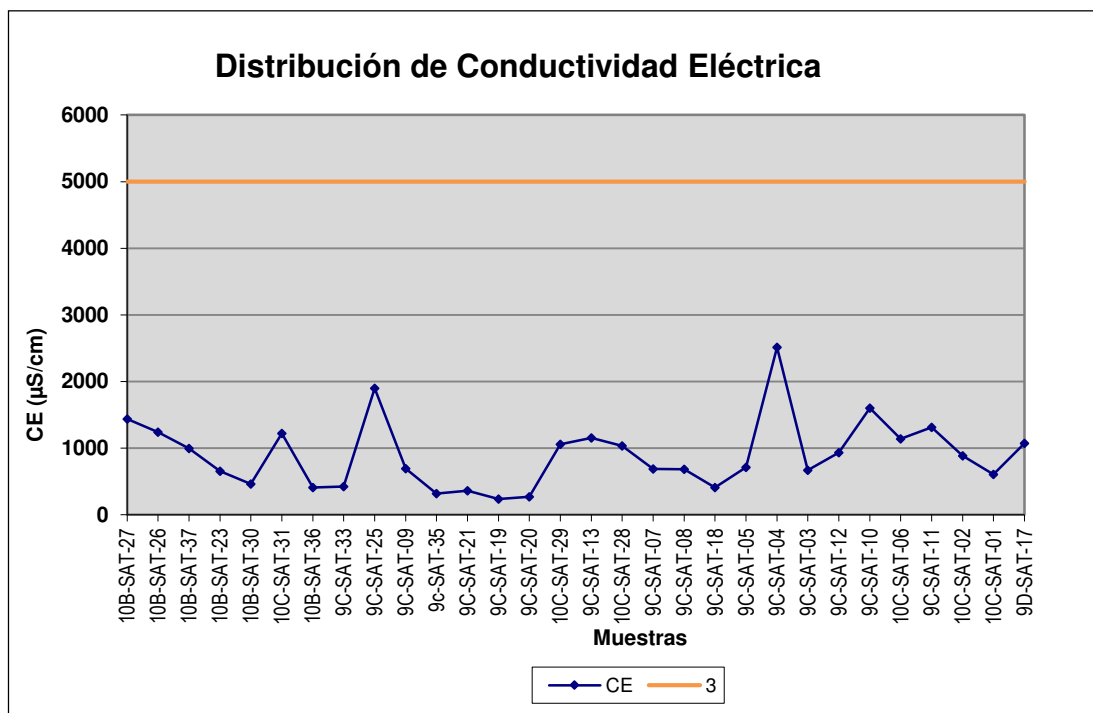


Figura 6. Conductividad eléctrica en aguas

(3) Riego de Vegetales y bebidas de animales (ECA DS 015-2015-MINAM)

4.15.4. Sólidos totales disueltos (TDS) en aguas

La evaluación de los sólidos totales disueltos se hizo usando los estándares de calidad del agua (ECA) D.S. 015-2015-MINAM (figura 7). Los resultados que allí se exponen indican que las muestras se encuentran dentro del máximo parámetro del ECA categoría 1 Poblacional y recreacional.

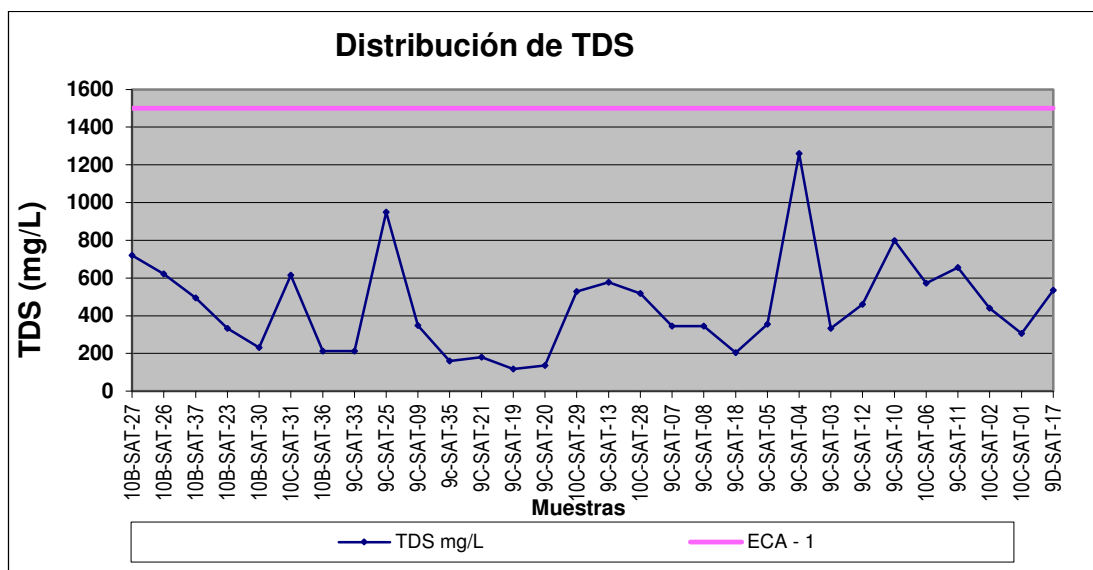


Figura 7. TDS en aguas de la cuenca del río Quiroz y Chira

(1) ECA Poblacional y recreacional (DS 015-2015-MINAM)

Cuadro 15. Parámetros medidos in situ en la cuenca del río Quiroz y Chira

N°	CÓDIGO	COORDENADAS UTM		Altitud msnm	Código de Hoja	Lugar próximo	Hora de muestreo	PARAMETROS FISICOS AGUAS			
		NORTE	ESTE					T °C	Ph	CE (µS/cm)	TDS ppm
1	10B-SAT-27	9457856	504197	26	SULLANA	El Tambo	13:24	28.4	8.24	1439	721
2	10B-SAT-26	9459060	519389	36	SULLANA	Sojo	12:17	30.0	8.05	1241	621
3	10B-SAT-37	9458796	532521	39	SULLANA	Suena el Agua	10:30	28.0	7.91	994	494
4	10B-SAT-23	9471360	546314	68	SULLANA	Chalacala	14:44	29.0	8.33	656	333
5	10B-SAT-30	9478838	554252	90	SULLANA	Riecito	12:54	27.0	8.00	463	232
6	10C-SAT-31	9476570	559978	95	LAS LOMAS	Las Playas	10:23	27.0	9.40	1220	615
7	10B-SAT-36	9480850	552000	95	SULLANA	Santa victorria	11:50	27.0	7.92	410	212
8	9C-SAT-33	9505452	566671	131	LAS PLAYAS	Alamor	14:23	30.0	8.80	423	212
9	9C-SAT-25	9505412	573245	140	LAS PLAYAS	Garrotazo	10:27	28.8	8.36	1899	950
10	9C-SAT-09	9510032	579946	145	LAS PLAYAS	Encuentro del Quiroz	12:20	29.5	8.64	694	349
11	9C-SAT-35	9508378	576471	145	LAS PLAYAS	La Noria	10:20	26.2	8.22	320	160
12	9C-SAT-21	9504778	570362	146	LAS PLAYAS	El Jardín-Camarones	11:28	28.3	8.77	363	181
13	9C-SAT-19	9514652	583815	150	LAS PLAYAS	Pampa Larga	10:17	25.5	8.53	236	118
14	9C-SAT-20	9509732	578784	150	LAS PLAYAS	Encuentros de Romero	13:21	28.0	8.62	273	137
15	10C-SAT-29	9489358	564427	152	LAS LOMAS	Pilares	12:55	31.9	8.35	1058	528
16	9C-SAT-13	9512282	582092	158	LAS PLAYAS	Remolino	11:06	30.8	8.63	1156	578
17	10C-SAT-28	9484360	569002	158	LAS LOMAS	Jazmin del Tamarindo	14:44	34.2	9.31	1034	518
18	9C-SAT-07	9509202	583256	170	LAS PLAYAS	Hda. Pampa Larga	15:08	31.3	8.68	688	345
19	9C-SAT-08	9506368	588776	201	LAS PLAYAS	El Milagro-Valle Hermoso	13:10	28.8	8.84	684	345
20	9C-SAT-18	9519122	589397	210	LAS PLAYAS	Sapacilla	16:16	26.6	8.94	408	204
21	9C-SAT-05	9504492	591269	233	LAS PLAYAS	Hda. San Sebastian	14:52	29.0	8.77	713	356
22	9C-SAT-04	9505724	592340	245	LAS PLAYAS	Bolsa del Diablo	10:22	26.0	8.07	2513	1260
23	9C-SAT-03	9504240	596654	245	LAS PLAYAS	Valdivia	10:37	27.2	9.25	668	334
24	9C-SAT-12	9514370	591442	248	LAS PLAYAS	Cerro Pacay	15:05	29.7	9.23	934	461
25	9C-SAT-10	9510114	593226	263	LAS PLAYAS	Saucillo	11:15	31.8	7.47	1602	799
26	10C-SAT-06	9501248	586403	275	LAS LOMAS	Lacas	16:58	30.0	8.92	1140	572
27	9C-SAT-11	9510972	594515	279	LAS PLAYAS	Huar Huar	12:45	31.8	8.81	1312	656
28	10C-SAT-02	9501806	604359	315	LAS LOMAS	El Pastor	17:15	30.1	9.24	884	440
29	10C-SAT-01	9500764	604602	330	LAS LOMAS	Puente Quiroz	15:42	29.9	9.21	609	306
30	9D-SAT-17	9510372	613826	442	LA TINA	Pungala	09:37	26.2	8.80	1072	535



Foto 9. Toma de parámetros fisicoquímicos en agua - río Quiroz

4.16. Extracción secuencial para metales en sedimentos

Para el estudio ambiental y la determinación de metales pesados en sistemas acuáticos, los sedimentos son buena fuente para determinar la contaminación de determinadas zonas. Estos sedimentos pueden ser estudiados para la determinación de la concentración total de metales que nos informará el grado de contaminación. Además, existe la extracción secuencial para estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal. El estudio de extracción secuencial o fraccionamiento geoquímico permite contar con información respecto al comportamiento de los metales pesados en los sistemas acuáticos, su movilidad, biodisponibilidad y determinar la oportuna intervención, de ser el caso.

Para estimar la removilización de los metales pesados desde los sedimentos bajo pequeños cambios en las condiciones ambientales es de gran utilidad determinar las diversas formas químicas en que se encuentran, así como el tipo de sustrato al que se hallan asociados los cationes metálicos en los sedimentos (Rosental et. al., 1986, Usero et. al., 1997).

La técnica de extracción química secuencial se aplica extensamente en estudios medioambientales, aunque su capacidad para separar metales pesados o definir

facciones geoquímicamente no es perfecta, pero resultan útiles para entender el comportamiento químico y biodisponibilidad de metales en los sedimentos (Förstner, 1993).

El método consiste en un análisis secuencial por fracciones, donde la fracción de metal más móvil es la “adsorbida como ion intercambiable”, lo que representa un riesgo de contaminación debido a la liberación de metales a las aguas bajo condiciones naturales. La estimación de la removilización de metales bajo condiciones ambientales y la asimilación potencial por los organismos son los principales objetivos para la diferenciación de especies en los metales traza enlazados a los sedimentos. (Förstner, op cit).

En el caso de los sedimentos el esquema de extracción más usado ha sido el de Tessier et. al., que fue publicado en 1979 y que ha servido de base para el desarrollo de otros métodos como los de Förstner, Salomons y Förstner, Meguellati, BCR, etc.

Durante los últimos 25 años se han desarrollado una gran variedad de métodos de extracción. Algunos han sido muy utilizados. Sin embargo, el amplio rango de procedimientos usados, hace que los resultados obtenidos en diferentes estudios sean difícilmente comparables por las condiciones de operación tan variables de cada método (Filgueiras, et. al., 2002). Ante esta problemática, la Comunidad Europea a través del Community Bureau of Reference (BCR), que a partir del año 2002 se denomina Standard Measurement and Testing Program (SM&TP), comenzó un programa para armonizar la metodología usada en procedimientos de extracción secuencial para determinar metales pesados en suelos y sedimentos. El método BCR ha sido aplicado exitosamente a una gran variedad de matrices sólidas incluyendo biosólidos (González, et. al., 2009).

4.17. El Método BCR

El esquema de extracción secuencial BCR (SES BCR, por sus siglas en inglés) divide el contenido total del metal en estudio, presente en una muestra, en tres fracciones, las cuales se liberan mediante una secuencia de extracción en orden de movilidad y peligrosidad decreciente. Aunque el protocolo de este esquema no

contempla la fracción residual en virtud de que esta es extremadamente estable y que no representa peligro de movilización de metales pesados, se recomienda determinarla a efecto de hacer una revisión interna del método (Rauret, et. al., 2000). Las fracciones consideradas en el esquema BCR, son las siguientes:

a. Fracción Intercambiable

Metales en disolución, unidos a carbonatos e intercambiables. Se extraen los metales intercambiables y solubles en medio ácido, incluyendo los metales adsorbidos. Estos metales son liberados a través de un intercambio iónico, mediante un extractante ácido como el ácido acético. Los metales unidos a esta fase se liberan al descender el pH de los sedimentos, al disolverse los metales precipitados en forma de carbonatos.

b. Fracción Reducible

Metales ligados a oxihidróxidos de hierro y manganeso. Se liberan los metales unidos a óxidos de hierro y manganeso, inestables bajo condiciones reductoras (los óxidos se disuelven y se liberan las trazas de metal adsorbidas). Estos óxidos son sustancias de alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (valores bajos de potencial redox).

c. Fracción oxidable

Metales unidos a materia orgánica y sulfuros. La degradación de la materia orgánica bajo condiciones oxidantes libera a los metales solubles enlazados a ésta o a sulfuros. Un caso típico es la disposición de los sedimentos anóxicos sobre superficies en contacto con la atmósfera.

d. Fracción residual o litogénica

Metales unidos a minerales primarios como los silicatos, que forman parte de sus estructuras cristalinas. Su escasa capacidad para degradarse química y biológicamente, hacen que su permanencia sea incremental incluso y sólo sufren alteraciones que en algunos casos tienen como resultado la formación de especies

más tóxicas para el medio ambiente; se puede citar como ejemplo a minerales que se encuentran en forma de sulfuros en el material original (galena, esfalerita, pirita, entre otros) que pueden oxidarse ante la presencia de oxígeno y agua y dar lugar a unas especies metálicas más móviles (sulfatos metálicos) que facilitan la introducción de los metales en el medio y por tanto, a la posible contaminación de la zona donde se ha realizado la deposición del residuo (Taylor et. al., 1992; Clark et. al., 2001). El estudio de la movilidad potencial de los metales determinará su transferencia al medio y su posible peligrosidad. La movilidad de los metales en el medio depende en gran parte de las formas químicas específicas en que este se encuentre.

En los estudios ambientales es conveniente utilizar los denominados procesos de extracción simple y/o secuencial que permiten discernir entre las diferentes fases en que se encuentra el metal en la matriz sólida de la muestra analizada (fracción soluble/intercambiable, fracción unida a óxidos, materia orgánica, etc.), información que en muchos casos es suficiente para predecir la movilidad de los metales a efectos ambientales (Rodríguez & García-Cortés, 2006).

En el presente trabajo se ha empleado el método BCR para determinar las formas en que ocurren los metales en sedimentos. Para el desarrollo del trabajo se consideraron 30 puntos de muestreo de sedimentos superficiales localizados en el recorrido de los ríos Quiroz y Chira, que consiste en la obtención de tres fracciones separadas (ácido soluble/extraíble, reducible y oxidable) (Ure, et. al., 1993).

4.17.1. Materiales y Métodos Analíticos

Para el análisis de la especiación química o extracción secuencial se ha aplicado los siguientes materiales y reactivos:

El método aplicado es el de espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) con equipo de marca Varian 735 ES-Radial y Espectrometría de masa con fuente de plasma de acoplamiento Inductivo (ICP-MS, Inductively Couple Plasma – Mass Spectrometry) con equipo Modelo Nexion 300D de marca Perkin Elmer. Los materiales utilizados son los siguientes:

- Matraces erlenmeyer de clase A de 25, 50 y 100 ml.
- Recipientes de pyrex con protección de 100 ml.
- Recipientes de polietileno de 100 ml.
- Pipetas automáticas de alta precisión.
- Pipetas aforadas de clase A de 5, 10 y 20 ml.
- Tubos de polietileno de 15 ml.
- Balanza de precisión.
- Centrífuga.
- Materiales de referencia.

Análisis químicos de las muestras (metales totales)

Digestión Multiácida

La digestión multiácida consiste en el tratamiento de una muestra de sedimentos con cuatro ácidos:

- Ácido clorhídrico concentrado ultrapuro p.a. trazas, HCl 30% de concentración.
- Ácido nítrico concentrado, ultrapuro, p.a. HNO₃ 60% de concentración.
- Ácido perclórico concentrado P.A. HClO₄ 70% de concentración.
- Ácido fluorhídrico concentrado P.A. trazas, HF 40% de concentración
- Ácido clorhídrico al 20%

Digestión con agua Regia

La digestión con agua regia consiste en el tratamiento de una muestra de sedimentos con ácido nítrico concentrado, ultrapuro, p.a. HNO₃ 60% de concentración y ácido clorhídrico concentrado, ultrapuro, p.a. HCl 30% de concentración y en proporción de una a tres.

4.17.2. Procedimiento del Método BCR

Con la utilización de un ácido débil (ácido acético) en el etapa 1, se consigue extraer la fracción de metal débilmente unida al residuo ya sea a través de interacciones

electrostáticas, en posiciones intercambiables o coprecipitados junto a los carbonatos presentes en la muestra.

En la segunda etapa mediante la utilización de un agente reductor ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) (Clorhidrato de hidroxilamina) se consigue extraer la fracción de metal unida a óxidos de Fe y Mn.

La tercera etapa tiene por objetivo la degradación de la materia orgánica mediante un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, que permite la extracción de la fracción de metal soluble unida a los compuestos orgánicos y sulfuros presentes en la muestra.

En la última etapa, con la utilización de una digestión ácida con agua regia, es posible determinar la fracción de metal más fuertemente unida al residuo y que en principio no será liberada en condiciones ambientales normales.

Teniendo en cuenta las diferentes fracciones de metal, la cantidad de metal extraído en la primera etapa será una buena orientación para predecir la posible movilidad del metal en el residuo estudiado, y por tanto su posible peligrosidad, mientras que la cantidad de metal extraída en la etapa residual nos indicará la proporción de metal que en un principio no va a afectar al medio pues se encuentra en una situación muy estable. (ver cuadro 16 y figura 8).

Cuadro 16. Aplicación de extractantes por fases para el método BCR

Medida	Fase Sólida	Nombre de la Fase	Extracción	Tiempo de Agitación y Temperatura
F1	Intercambiable, soluble en agua	Acido soluble y cationes intercambiables y carbonatos	40 ml de 0.11M CH_3COOH	16 h a temperatura ambiente
F2	Reducibles	Oxidróxidos de Fe y Mn	40 ml de 0.1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (pH 2)	16 h a temperatura ambiente
F3	Oxidables	Materia Orgánica y sulfuros	10 ml de 8.8 M H_2O_2 (pH 2), añadir 50 ml de 1M $\text{CH}_3\text{COOHNH}_4$ (pH 2)	1h a temperatura ambiente y 1h a 85°C 1h a 85°C 16 h a temperatura ambiente
F4	Residual	Litogénica	10 ml de agua regia (12 M HCl + 15.3 M HNO_3 en relación 3:1)	Calentamiento en una plancha caliente hasta su secado

Para evaluar el grado de contaminación y el riesgo ambiental que puede provocar los residuos de interés, normalmente se calcula el denominado “factor de contaminación” (Cf) que se define como el coeficiente entre la concentración de metal extraíble correspondiente a la suma de la masa de metal extraído en las etapas uno, dos y tres y la concentración de metal en la fracción residual.

$$Cf = \frac{\text{Etapa 1} + \text{Etapa 2} + \text{Etapa 3}}{\text{Concentración de metal en la fracción residual}}$$

A medida que el valor de Cf sea menor, mayor será la retención del metal en el residuo y por tanto menor será la movilidad y posible introducción en el medio (Barona, et. al. 1999).

4.17.3. Primera Fracción

La primera fracción del esquema de la BCR se *llama metales intercambiables y solubles en agua y en ácido*. El reactivo que se emplea es ácido acético 0,11 M. Por tanto, se cambia a un pH ácido y se extraen, además, metales atacables por ácidos, es decir, los metales como carbonatos. La extracción se realiza en agitador durante 16 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido este periodo, se trasvasa a un tubo para centrifugar a 3000 rpm durante 40 minutos. Se extrae el líquido sobrenadante con una pipeta de 5 ml y se deposita en un tubo de polietileno para luego conservarlo en frío a temperatura de 4°C hasta su análisis.

4.17.4. Segunda Fracción

Al residuo de la primera etapa se le añade 40 ml de disolución de clorhidrato de hidroxilamina 0,1M a pH 2, agitando la mezcla durante 16 horas a temperatura ambiente. Se separa el extracto del residuo centrifugado, extrayendo el líquido sobrenadante en tubo de polietileno y conservarlo en frío a 4°C hasta su análisis.

4.17.5. Tercera Fracción

Al residuo de la segunda fracción se agrega 10 ml de agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) 8,8M. Digerir en recipiente cerrado a temperatura ambiente durante una hora, agitando de manera ocasional para que se produzca un buen ataque. Continuar con la digestión durante una hora en el baño agitador a 85°C hasta elevar la temperatura del baño a 99 y 99.8 °C hasta reducir el volumen. Luego se procede a añadir otros 10 ml de peróxido de hidrógeno 8.8M en recipiente cerrado y calentando en baño agitador a 85°C durante una hora, para luego destapar el recipiente, incrementando la temperatura del baño para evaporar hasta sequedad.

Tras la destrucción de la materia orgánica, al residuo agregar 50 ml acetato amónico 1M y someter la mezcla al baño agitador durante 16 horas a temperatura ambiente. De igual modo que en las fases anteriores, separar el extracto del residuo centrifugado en tubo de polietileno y conservarlo en frío a 4°C hasta su análisis.

4.17.6. Cuarta Fracción

El residuo de la tercera fracción es trasvasado a un recipiente de pyrex y se le añade 5 ml de HCl y 15 ml de HNO₃; la digestión se realiza durante 3 horas, para luego centrifugar y separar el líquido sobrenadante en tubo de polietileno y conservarlo en frío a 4°C hasta su análisis.

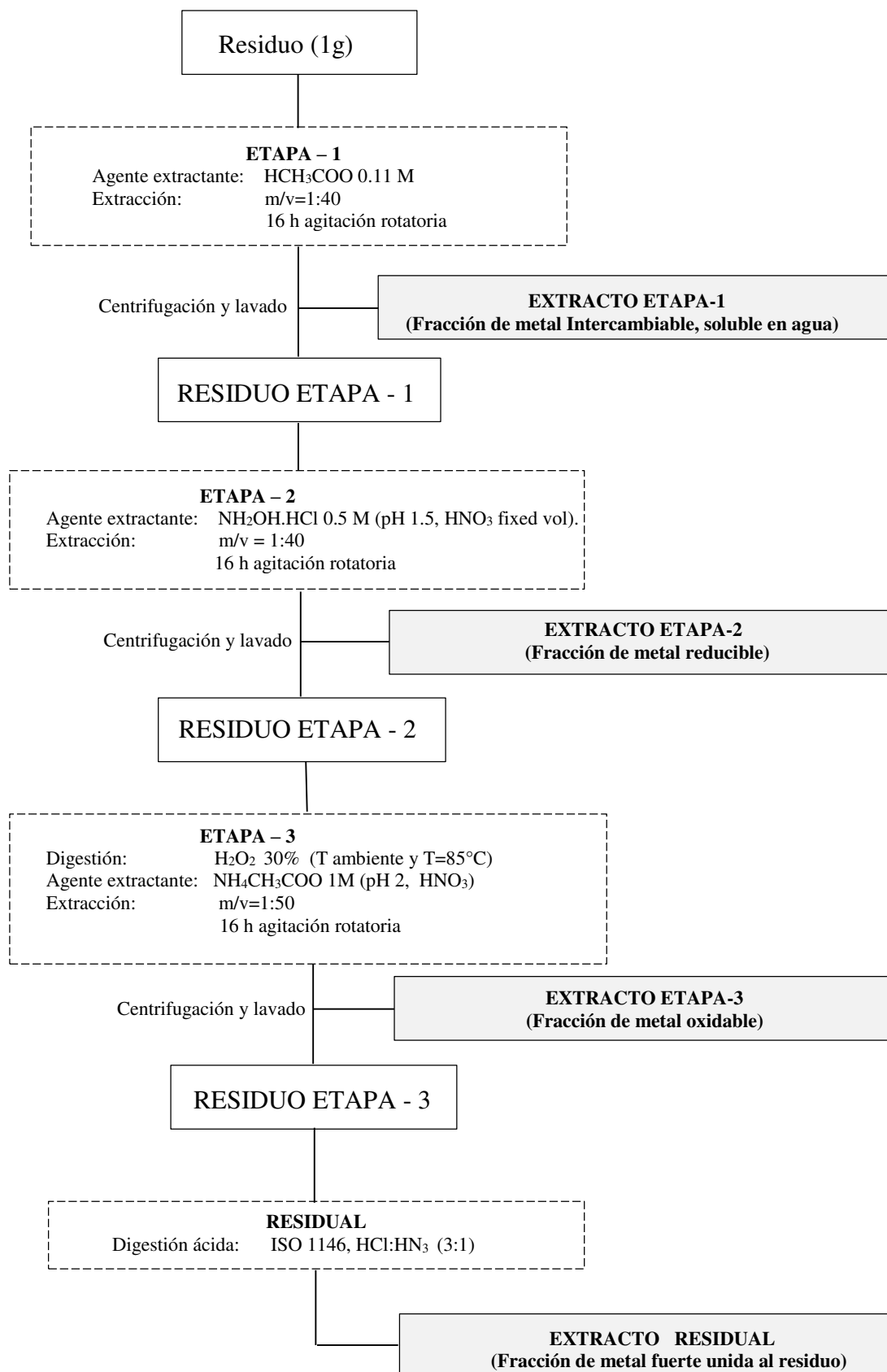


Figura 8. Esquema de extracción secuencial en tres etapas (BCR)

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Análisis, interpretación y discusión de resultados

5.1.1. Concentración de metales en sedimentos

Los sedimentos contienen metales pesados y la movilidad de los mismos es factible debido a la que más del 90% de la carga metálica de una corriente fluvial, según estudios, se halla en las partículas en suspensión del agua que se encuentran en forma de arcillas, óxidos, carbonatos y sustancias orgánicas; su movilidad y biodisponibilidad está definida a la ocurrencia en cada una de las formas (Calmano, et. al. op cit).

Las concentraciones de los metales pesados de las muestras de sedimento de los ríos Quiroz y Chira, se presentan en cuadro 17.

Cuadro 17. Concentraciones de metales pesados totales en sedimentos en ppm de los ríos Quiroz y Chira - 2010

N°	CÓDIGO	As µg/g	Cd µg/g	Co µg/g	Cr µg/g	Cu µg/g	Ni µg/g	Pb µg/g	Tl µg/g	Zn µg/g	Hg µg/g
1	10B-SAT-27	7	0.41	18	120	31	21	9	0.066	104	<0.01
2	10B-SAT-26	9	0.38	16	150	39	18	9	0.04	98	<0.01
3	10B-SAT-37	<5	0.27	16	208	31	20	7	<0.03	87	<0.01
4	10B-SAT-23	6	0.33	13	148	45	18	8	0.054	83	0.02
5	10B-SAT-30	10	0.64	15	97	61	10	15	0.066	101	<0.01
6	10C-SAT-31	5	0.45	10	112	31	<5	9	<0.03	60	0.04
7	10B-SAT-36	<5	0.56	14	118	41	10	9	0.072	82	0.01
8	9C-SAT-33	<5	0.67	20	73	60	20	9	0.22	131	0.04
9	9C-SAT-25	9	0.51	18	57	94	8	17	0.064	144	0.07
10	9C-SAT-09	9	0.58	18	115	45	26	32	0.105	115	0.06
11	9C-SAT-35	<5	0.35	17	158	39	30	13	0.112	96	<0.01
12	9C-SAT-21	9	0.23	16	49	62	15	12	0.044	103	0.03
13	9C-SAT-19	9	0.23	16	48	41	17	11	0.084	94	0.05
14	9C-SAT-20	9	0.29	18	76	41	18	12	0.067	104	0.02
15	10C-SAT-29	15	0.48	15	97	56	8	20	<0.03	104	0.08
16	9C-SAT-13	15	0.78	24	70	87	13	15	0.065	121	0.04
17	10C-SAT-28	6	0.28	13	201	32	9	8	<0.03	58	0.01
18	9C-SAT-07	10	0.56	19	130	46	30	22	0.066	121	<0.01
19	9C-SAT-08	<5	0.37	21	166	45	25	26	0.033	112	<0.01
20	9C-SAT-18	10	0.21	16	47	35	13	12	0.041	90	0.01
21	9C-SAT-05	9	0.72	17	121	117	28	37	0.036	197	0.03
22	9C-SAT-04	21	1.34	14	21	131	6	18	<0.03	143	0.09
23	9C-SAT-03	7	0.27	10	167	27	23	11	0.047	62	0.01
24	9C-SAT-12	21	0.82	26	60	89	14	16	0.071	126	0.02
25	9C-SAT-10	13	0.59	20	28	120	11	14	0.196	124	0.17
26	10C-SAT-06	16	0.98	20	38	86	11	11	0.287	133	0.03
27	9C-SAT-11	14	0.75	14	38	90	11	15	0.018	108	0.05
28	10C-SAT-02	5	1	23	80	82	21	12	<0.03	106	0.41
29	10C-SAT-01	8	0.47	23	168	49	34	29	0.054	124	<0.01
30	9D-SAT-17	<5	0.31	17	156	28	13	5	<0.03	59	0.01

5.1.1.1. Arsénico

Los resultados obtenidos de arsénico en los sedimentos del río Quiroz son presentados en la figura 9. En este río los niveles de este elemento, tiene una dispersión variable pero de baja concentración, mientras las muestras 9C-SAT-05 y

9C-SAT-12 superan ligeramente el límite que recomienda investigación, según los parámetros establecidos por la Consejería de la Junta de Andalucía (cuadro 13).

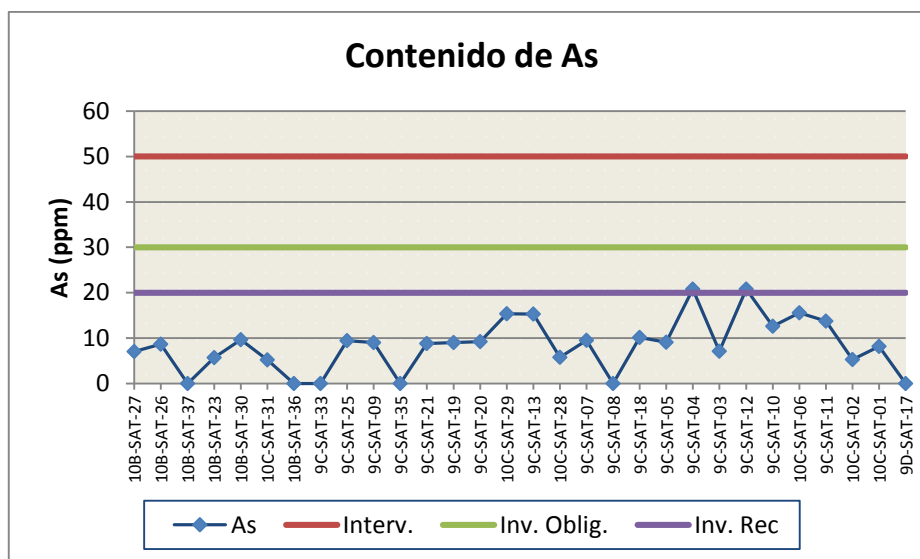


Figura 9. Arsénico bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.

5.1.1.2. Cadmio

Para el caso del Cd, se muestra en la figura 10, ninguna muestra supera el límite para el parámetro de la Consejería de la Junta de Andalucía, sin embargo y debido a que este elemento es de riesgo, es conveniente observar el comportamiento del elemento en sus diferentes formas, no obstante se podría interpretar que el suelo no ha sido disturbado de manera significativa, lo cual no ha afectaría a la cuenca baja.

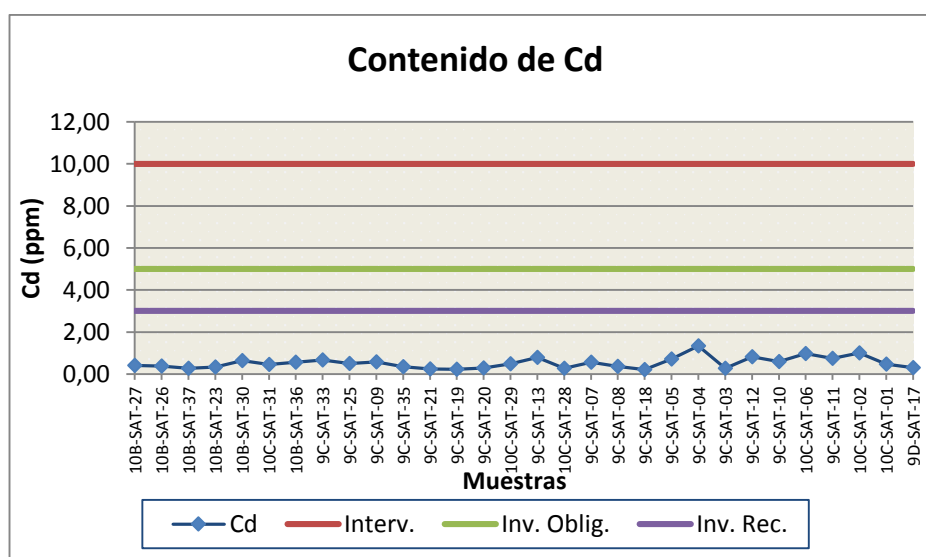


Figura 10. Cadmio bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.

5.1.1.3. Plomo

Las concentraciones de plomo se muestran en la figura 11. Todas la muestras se encuentran dentro de los niveles de referencia respecto a lo recomendado por la Junta de Andalucía, todas las muestras se encuentran por debajo del valor máximo de referencia (<200 ppm).

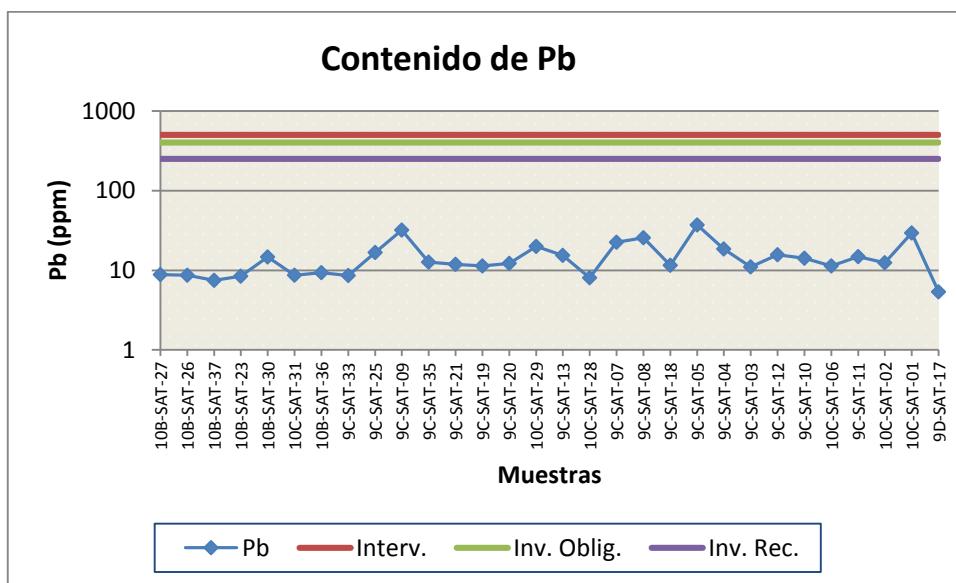


Figura 11. Plomo bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.

5.1.1.4. Cobre

La figura 12, presenta los valores de cobre. De acuerdo a los parámetros de la Junta de Andalucía, la mayoría de las muestras se encuentran en el nivel de referencia, sin embargo las muestras 9C-SAT-05, 9C-SAT-04 y 9C-SAT-10, se encuentran sobre el parámetro Investigación Recomendada, se debe destacar que dichas muestras se encuentran ubicadas en la cuenca alta siendo alimentados por aguas que discurren de zonas disturbadas por las operaciones mineras artesanales. Asimismo la muestra 9C-SAT-04 es influenciada por el material de desmonte que proviene de la conocida zona denominada Bolsa del Diablo, al igual de la muestra 9C-SAT-05 que recibe la influencia de material removido de la zona muy trabajada por la minería artesanal, sin embargo estos sedimentos no podrían considerarse contaminados puesto que los valores establecidos se encuentra dentro del parámetro 100 y 300 ppm.

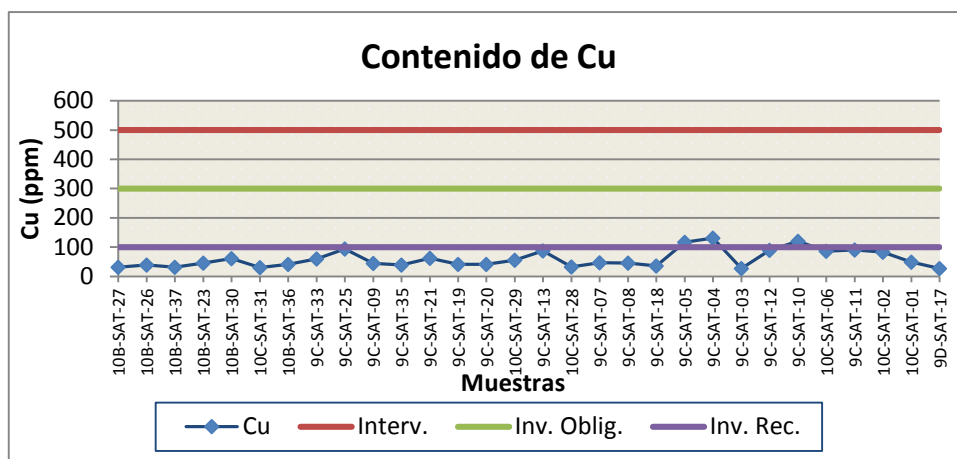


Figura 12. Cobre bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.

5.1.1.5. Mercurio

Las concentraciones de mercurio en sedimentos se muestran en la figura 13. La totalidad de las muestras no han superado ningún límite, sin embargo para el caso de las muestra 10C-SAT-02, la concentración de mercurio (0.41 ppm) que es la más alta y está muy cercana al límite de intervención recomendada, se encuentra localizada en una zona de actividades mineras artesanales del Sector Servilleta.

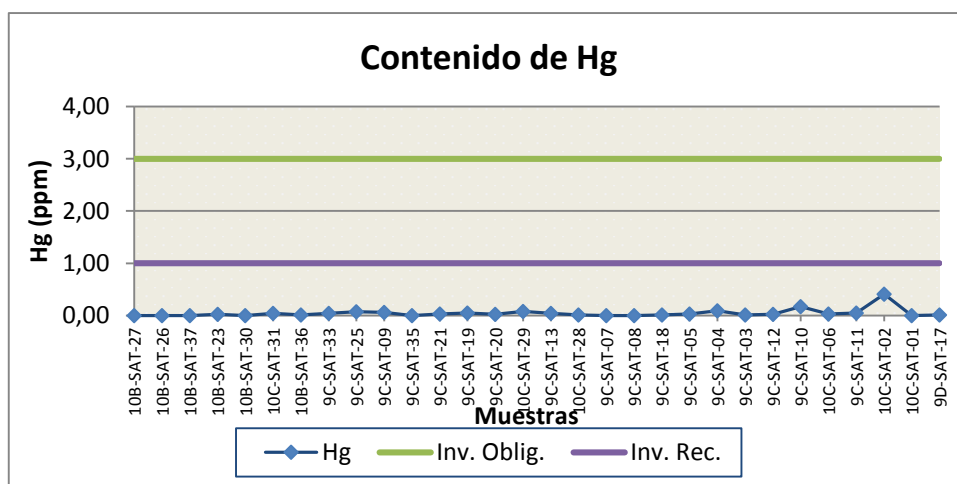


Figura 13. Mercurio bajo parámetros de la Junta de Andalucía.

5.1.1.6. Zinc

Las concentraciones de zinc se muestran en la figura 14. De acuerdo a los umbrales establecidos por la Junta de Andalucía, se aprecia que todas las muestras se encuentran bajo los límites, incluso de los más bajos.

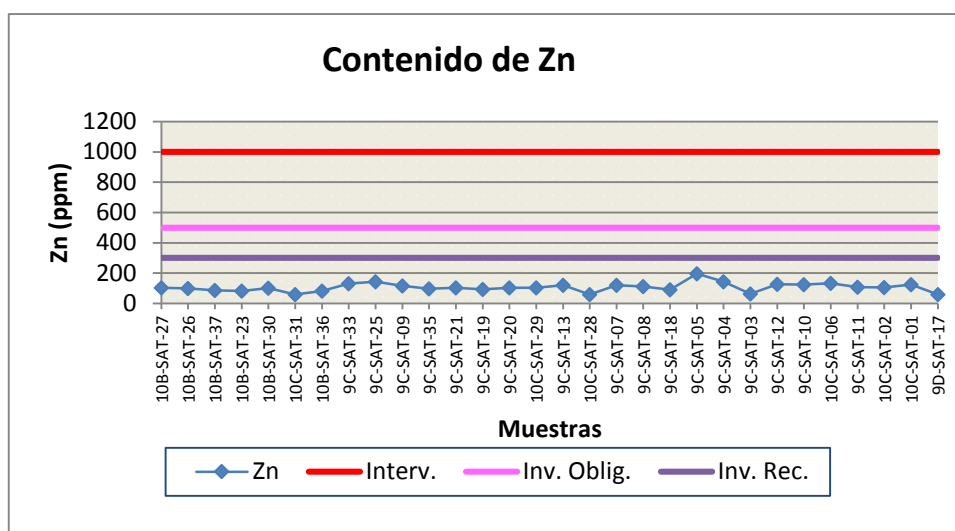


Figura 14. Zinc bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.

5.1.1.7. Níquel

Las concentraciones de níquel con los parámetros de la Junta de Andalucía se muestran en la figura 15. La totalidad de las muestras no ha superado ningún límite permisible, todas están por debajo del límite inferior (50 ppm). Sin embargo cabe destacar que las muestras fueron tomadas de zonas altas donde recibe influencia directa de desplazamiento por la pendiente geográfica fundamentalmente de zonas con actividad minera artesanal intensa.

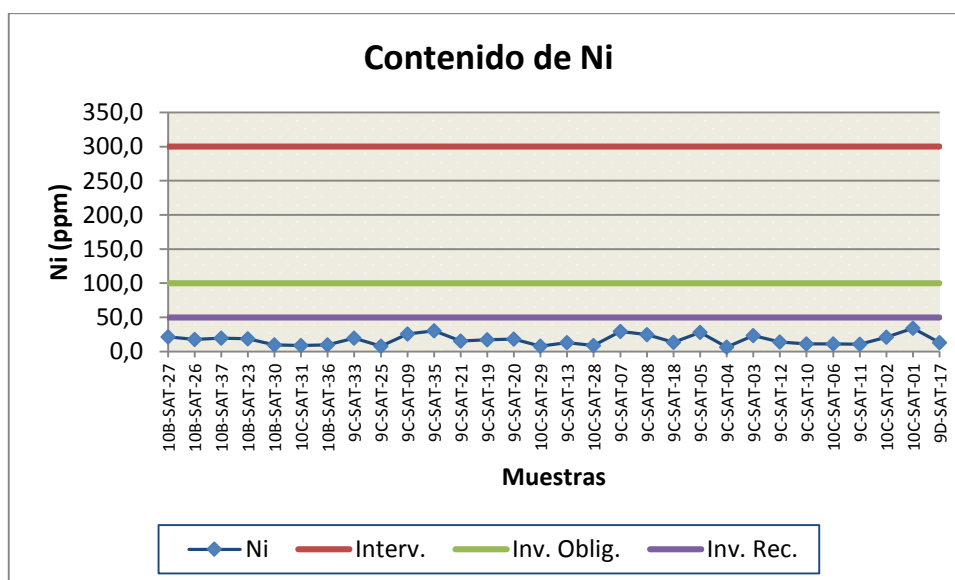


Figura 15. Níquel bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.

5.1.1.8. Cromo

Las concentraciones de cromo total con los parámetros de la Junta de Andalucía se muestran en la figura 16. La totalidad de las muestras se encuentra debajo del umbral de investigación obligatoria, no obstante algunas muestras superan el umbral de investigación recomendada que se explica por la influencia de la zona disturbada por la minería, sin embargo en las muestras de la cuenca baja también tienen presencia de cromo.

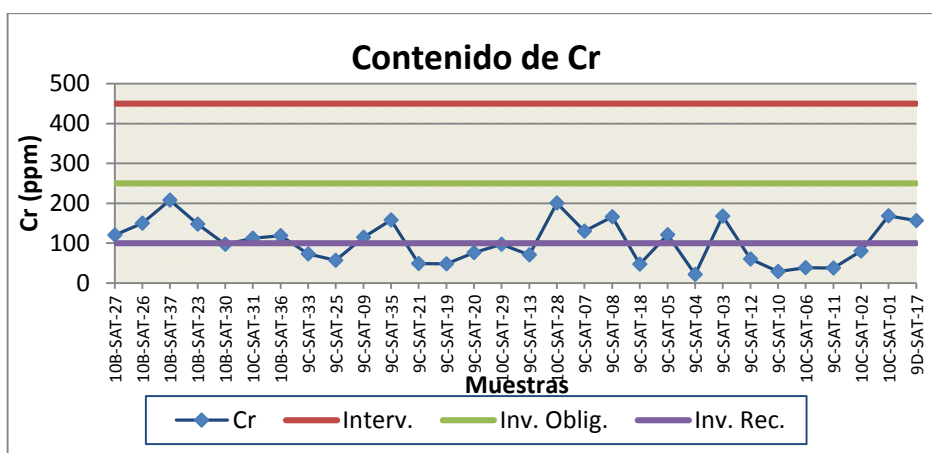


Figura 16. Cromo bajo los parámetros de la Junta de Andalucía.

5.1.1.9. Talio

Las concentraciones de talio total con los parámetros de la Junta de Andalucía, se muestran en la figura 17. La totalidad de las muestras se encuentra debajo del umbral de investigación recomendada, que es el indicador más bajo.

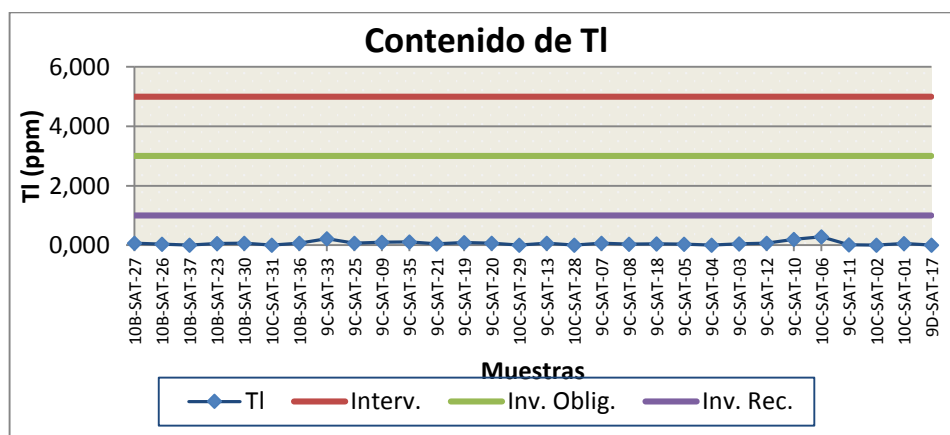


Figura 17. Talio bajo los parámetros de la tabla de la Junta de Andalucía.

5.1.1.10. Cobalto

La abundancia de cobalto total con los parámetros de la Junta de Andalucía se muestra en la figura 18. La totalidad de las muestras se encuentra debajo del umbral de investigación recomendada, que viene a ser el parámetro más bajo.

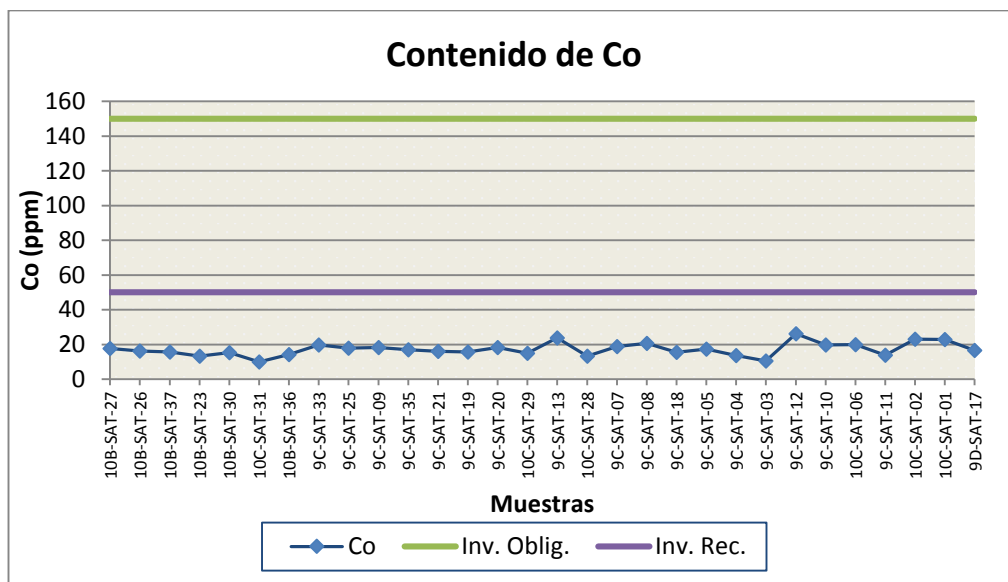


Figura 18. Cobalto bajo los parámetros de la tabla de la Junta de Andalucía.

5.1.2. Extracción secuencial química de metales traza en sedimentos

Los contenidos totales de As, Cd, Cr, Co, Ni, Cu, Zn y Pb en las muestras de los sedimentos del río Quiroz y Chira seleccionados para la evaluación de su movilidad geoquímica se presentan en el cuadro 18. Se debe precisar que aunque el mercurio es uno de los elementos contaminantes, el método aplicado no muestra resultados confiables debido a la pérdida de información por volatilización durante el proceso de análisis. Estos resultados muestran que la mayoría de los elementos potencialmente contaminantes no superan los umbrales de riesgo. También se observa una variabilidad de su concentración entre las muestras. No obstante, para la evaluación de la movilidad y la biodisponibilidad de los metales, las muestras de sedimentos fueron sometidas a extracción secuencial por el método BCR.

Cuadro 18. Contenidos totales de los metales (ppm) en muestras de sedimentos superficiales, seleccionados en base a la mayor concentración, para la evaluación de movilidad geoquímica.

N°	CÓDIGO DE MUESTRA	ELEMENTO							
		As (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
1	10B-SAT-27	7	0.5	120	12.6	19	31.1	104	10.2
2	10B-SAT-26	9	0.4	150	12.1	16	38.7	98	8.2
3	10C-SAT-31	5	0.4	112	7.9	7	30.8	60	9.4
4	9C-SAT-33	<5	0.6	73	19	19	60.1	131	12
5	9C-SAT-25	9	0.4	57	17.4	8	93.8	144	20.6
6	9C-SAT-09	9	0.5	115	12.2	21	44.7	115	36.1
7	10C-SAT-29	15	0.5	97	16.2	8	56	104	28.4
8	9C-SAT-07	10	0.5	130	14.5	23	46.4	121	29.6
9	9C-SAT-05	9	0.7	121	11.7	21	117	197	42.2
10	9C-SAT-04	21	1.3	21.1	15.1	7	130.9	143	23.3
11	9C-SAT-10	13	0.5	28	21	11	120.3	124	18.6

5.1.2.1. Abundancia relativa (Biodisponibilidad) de los metales en las fracciones

Los resultados del análisis de las diferentes fracciones geoquímicas de elementos potencialmente tóxicos como el Cd, As, Cu, Ni, Pb, Cr, Co y Zn en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira en el contexto de la minería artesanal, aportan evidencias de la naturaleza de los componentes del sedimento, de su distribución y variabilidad espacial de sus concentraciones. Además, el conocimiento de las asociaciones de cada metal con cada una de las fases (intercambiable-carbonatada, Fe-Mn óxidos, materia orgánica-sulfuros y residual) indica el papel de los controles físicos, geoquímicos y antropogénicos que intervienen en la concentración total del elemento en los sedimentos. El interés particular de ésta valoración es conocer y evaluar la fracción biodisponible y el posible riesgo de contaminación en el ambiente por alguno de los elementos analizados. Como herramienta se consideran también las distribuciones espaciales de las concentraciones relativas de elementos en las diferentes fracciones lixiviadas. Se debe destacar que para el caso del Hg el método aplicado no tiene alcance puesto que los parámetros del mismo no son eficientes para dicho elemento.

5.1.2.2. Biodisponibilidad del cadmio

Las lixiviaciones secuenciales muestran que el Cd, en los sedimentos es de 45% en la fracción F1. De acuerdo a este porcentaje de Cd en la fracción F1 (intercambiable ligada a carbonatos), se puede inferir que el Cd puede estar adsorbido y/o absorbido con las partículas biogénicas.

El Cd correlacionado a los oxihidróxidos de Fe y Mn (fracción F2) tiene abundancia relativa del orden del 25%. En la fracción F3, asociada a la materia orgánica/sulfuros, el Cd tiene valores de su abundancia relativa promedio de 7%. La concentración de la abundancia relativa promedio del Cd en la fracción residual (F4), es de 20%. Estos resultados manifiestan que el Cd se encuentra biodisponible en los sedimentos en cantidades de 0.1 ppm a 0.5 ppm, no obstante tener mayor concentración en la fase 1, estos no presentan riesgo puesto que no supera al parámetro de la referencia que es menor a 3 ppm, incluso si se sumaran los tres fases, tampoco alcanza a un nivel de riesgo. Los resultados completos de la lixiviación de Cd se presentan a continuación (Cuadro 19 y figura 19).

Cuadro 19. Abundancia relativa (%) de cadmio, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos de los ríos del área de estudio.

N°	CÓDIGO DE MUESTRA	Cd (ppm)							
		FASE 1	%	FASE 2	%	FASE 3	%	FASE 4	%
1	10B-SAT-27	0.2	55	0.1	27	<0.1	0	0.1	19
2	10B-SAT-26	0.2	59	0.1	26	<0.1	0	0.1	15
3	10C-SAT-31	0.2	51	0.1	29	<0.1	0	0.1	20
4	9C-SAT-33	0.2	43	0.1	26	<0.1	0	0.2	1
5	9C-SAT-25	0.1	36	0.1	33	<0.1	0	0.1	31
6	9C-SAT-09	0.2	59	0.1	19	<0.1	0	0.1	22
7	10C-SAT-29	0.2	41	0.1	27	<0.1	0	0.1	32
8	9C-SAT-07	0.2	42	0.1	14	0.1	23	0.1	21
9	9C-SAT-05	0.2	28	0.1	9	0.3	45	0.1	18
10	9C-SAT-04	0.5	42	0.4	32	0.1	11	0.2	14
11	9C-SAT-10	0.2	41	0.2	36	<0.1	0	0.1	22
Promedio		0.2	45.3	0.1	25.3	0	7.2	0.1	19.6

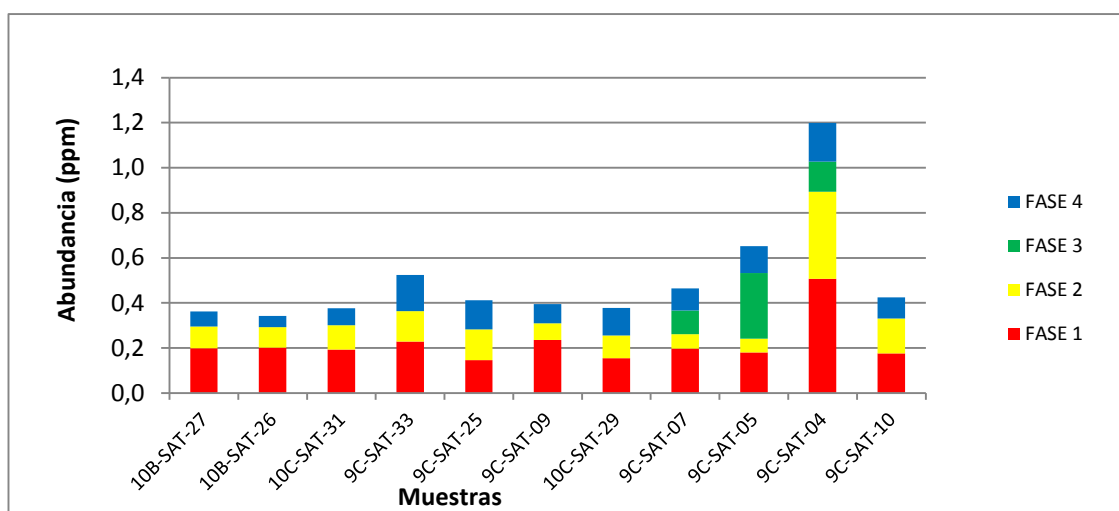


Figura 19. Distribución de la extracción secuencial del cadmio

5.1.2.3. Biodisponibilidad del arsénico

La especiación secuencial muestra que el As tiene una tendencia generalizada de asociación hacia la fracción IV del 100%. De este porcentaje, concentrado en la fase litogénica se explica que la presencia del arsénico en las fases 1, 2 y 3 se encuentran en concentraciones por debajo de los límites de detección o poco significativo. Por lo que se aprecia que el arsénico no está disponible en fases de riesgo pero si en forma natural y no disponible para el ambiente, debido a su mayor concentración en la fase litogénica (Cuadro 20 y Figura 20).

Cuadro 20. Abundancia relativa (%) del arsénico, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.

N°	CÓDIGO DE MUESTRA	As (ppm)							
		FASE 1	%	FASE 2	%	FASE 3	%	FASE 4	%
1	10B-SAT-27	<1	0	<2	0	<1	0	7	100
2	10B-SAT-26	<1	0	<2	0	<1	0	7	100
3	10C-SAT-31	<1	0	<2	0	<1	0	5	100
4	9C-SAT-33	<1	0	<2	0	<1	0	7	100
5	9C-SAT-25	<1	0	<2	0	<1	0	14	100
6	9C-SAT-09	<1	0	<2	0	<1	0	6	100
7	10C-SAT-29	<1	0	<2	0	<1	0	11	100
8	9C-SAT-07	<1	0	<2	0	<1	0	7	100
9	9C-SAT-05	<1	0	<2	0	<1	0	8	100
10	9C-SAT-04	<1	0	<2	0	<1	0	19	100
11	9C-SAT-10	<1	0	<2	0	<1	0	11	100
Promedio		0	0	0	0	0	0	9	100

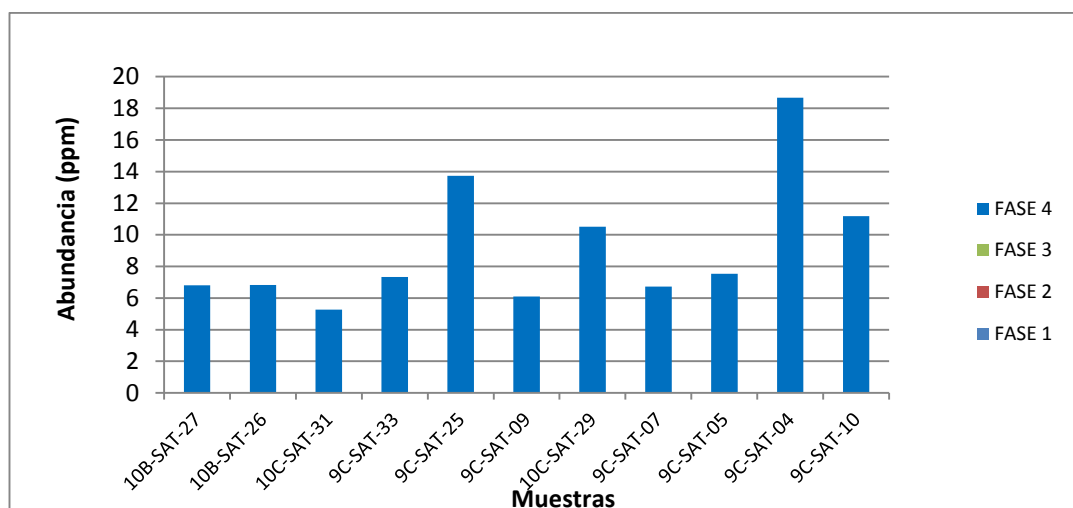


Figura 20. Distribución de la extracción secuencial del arsénico

5.1.2.4. Biodisponibilidad del cobre

El cobre tiene porcentajes significativos de recuperación en las lixiviaciones de las fracciones más móviles (F1, 14% y F2, 11%). Se debe destacar que la muestra 9C-SAT-05 alcanza hasta 47%, en la fase 1 y 21 % en la fase 2, este hecho manifiesta que la muestra tiene fuerte influencia debido a que se encuentra muy cercana a la fuente de suministro, además se advierte que la movilidad geoquímica del Cu es similar a la del Cd, ambos elementos están incluidos en una matriz con componentes lábiles y por lo tanto biodisponibles. Su asociación con los oxihidróxidos de Fe y Mn (F2) también móviles, es del orden de 11% en promedio, mientras que el Cu asociado con materia orgánica (F3) tiene valores promedio del 5,4%. Sin embargo, como se observa en el cuadro 21 y figura 21, las abundancias relativas del cobre en la fracción residual (F4) es del orden de casi 70% en promedio, lo cual determina una movilidad inexistente.

Cuadro 21. Abundancia relativa (%) de cobre, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.

N°	CÓDIGO DE MUESTRA	Cu (ppm)							
		FASE 1	%	FASE 2	%	FASE 3	%	FASE 4	%
1	10B-SAT-27	5.2	13	6.3	16	<1	0	27.1	70
2	10B-SAT-26	13.3	28	9.1	19	<1	0	25.1	53
3	10C-SAT-31	1.4	4	<1	0	5.7	16	28.9	80
4	9C-SAT-33	5	8	5.9	10	1.4	2	48.1	80
5	9C-SAT-25	11.3	13	13.7	15	1.6	2	63.6	71
6	9C-SAT-09	6.1	13	6.8	14	2.8	6	32.5	68
7	10C-SAT-29	1.2	2	<1	0	5.4	9	50.6	89
8	9C-SAT-07	8.8	18	7.1	15	1.3	3	31.3	65
9	9C-SAT-05	51.4	47	22.4	21	2.7	2	32.2	30
10	9C-SAT-04	3.3	3	2	2	15.3	14	92	82
11	9C-SAT-10	4.6	4	12.3	11	4.7	4	91.4	81
Promedio		10.2	14	7.8	11.1	3.7	5.3	47.5	69.6

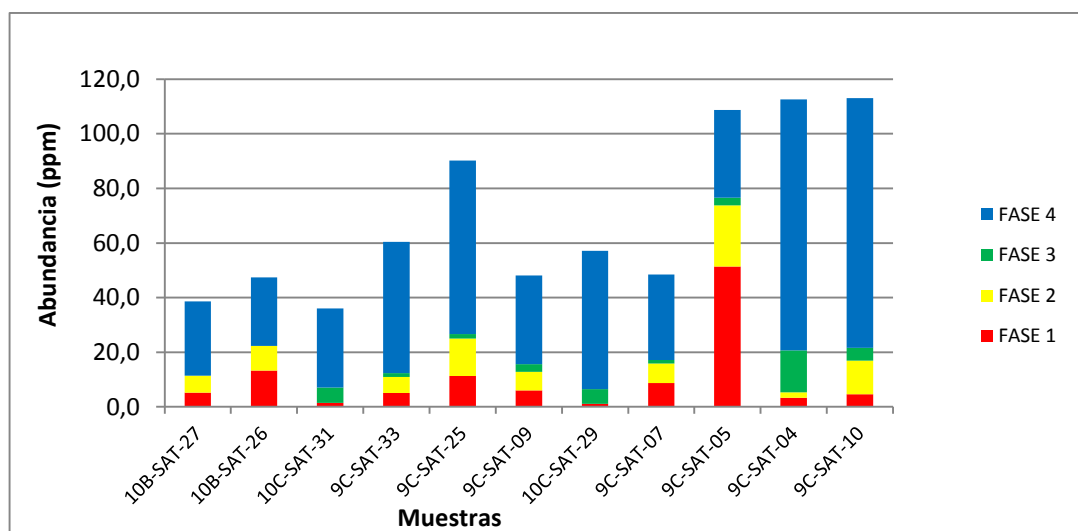


Figura 21. Distribución de la extracción secuencial del cobre

5.1.2.5. Biodisponibilidad del plomo

Los valores de plomo en las fracciones móviles F1 no es significativo, para la fracción F2 alcanza el 13,2%. (ver cuadro 22 y figura 22). El Pb en la fracción F3 no es significativo, mientras que en la fracción F4 es del orden de 85%. Estos resultados indican que el Pb puede ser liberado más fácilmente en la fracción 2, mientras que el Pb asociado a las fracciones móviles es menor y se concentra con minerales o partículas altamente inertes.

Cuadro 22. Abundancia relativa (%) de plomo, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

N°	CÓDIGO DE MUESTRA	Pb (ppm)							
		FASE 1	%	FASE 2	%	FASE 3	%	FASE 4	%
1	10B-SAT-27	<1	0	1.1	10	<1	0	9.5	90
2	10B-SAT-26	<1	0	1.2	13	<1	0	8.6	87
3	10C-SAT-31	<1	0	<1	0	<1	0	10.1	100
4	9C-SAT-33	<1	0	<1	0	<1	0	13.2	100
5	9C-SAT-25	<1	0	2.8	13	<1	0	18.8	87
6	9C-SAT-09	2.9	7	14.5	38	<1	0	21.1	55
7	10C-SAT-29	<1	0	<1	0	<1	0	24.3	100
8	9C-SAT-07	<1	0	6.1	29	<1	0	14.6	71
9	9C-SAT-05	4.5	11	14.7	37	<1	0	20.5	52
10	9C-SAT-04	<1	0	<1	0	<1	0	21.3	100
11	9C-SAT-10	<1	0	1.1	5	<1	0	18.2	95
Promedio		0.7	1.7	3.8	13.2	0	0	16.4	85.1

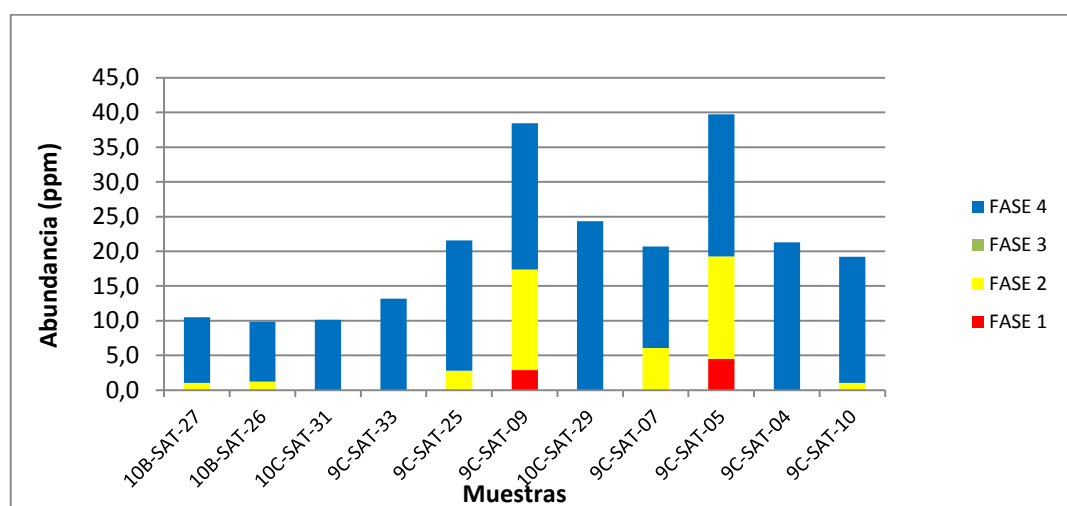


Figura 22. Distribución de la extracción secuencial del plomo

5.1.2.6. Biodisponibilidad del níquel

El comportamiento del Ni muestran que es bajo y análogo en las tres primeras fases (F1, F2 y F3) alcanzando el 6% mientras que el máximo valor se encuentra en la fase (F4). Sin embargo, los porcentajes en las fases más móviles no son relativamente altos, excepto para la muestra 9C-SAT-29 y 10C-SAT-31 que en la fase 1 se aprecia mayor movilidad, El níquel ligado a la materia orgánica/sulfuros (F3) tiene abundancias relativas de 6%, además que las muestras 9C-SAT-09 y 9C-

SAT-10 alcanzan valores de 10 y 18 % respectivamente, cabe resaltar que la ubicación de muestra 9C-SAT-10 está relacionada directamente al ambiente de las operaciones mineras de mineros artesanales y al igual que el Fe, el Ni está contenido en minerales residuales altamente resistentes de los materiales detríticos naturales y a las partículas de origen antropogénico y que alcanza valores de 82 % (Cuadro 23 y figura 23).

Cuadro 23. Abundancia relativa (%) de níquel, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

N°	CÓDIGO DE MUESTRA	Ni (ppm)							
		FASE 1	%	FASE 2	%	FASE 3	%	FASE 4	%
1	10B-SAT-27	<2	0	2	10	1	7	13	83
2	10B-SAT-26	<2	0	2	12	1	8	11	80
3	10C-SAT-31	3	38	<1	0	<1	0	4	62
4	9C-SAT-33	<2	0	2	9	1	6	15	85
5	9C-SAT-25	<2	0	<1	0	<1	0	5	100
6	9C-SAT-09	<2	0	2	9	2	10	17	81
7	10C-SAT-29	3	30	<1	0	<1	0	6	70
8	9C-SAT-07	<2	0	3	13	2	8	17	79
9	9C-SAT-05	<2	0	2	12	2	9	16	79
10	9C-SAT-04	<2	0	<1	0	<1	0	6	100
11	9C-SAT-10	<2	0	<1	0	2	18	8	82
Promedio		0	6	1	6	1	6	11	82

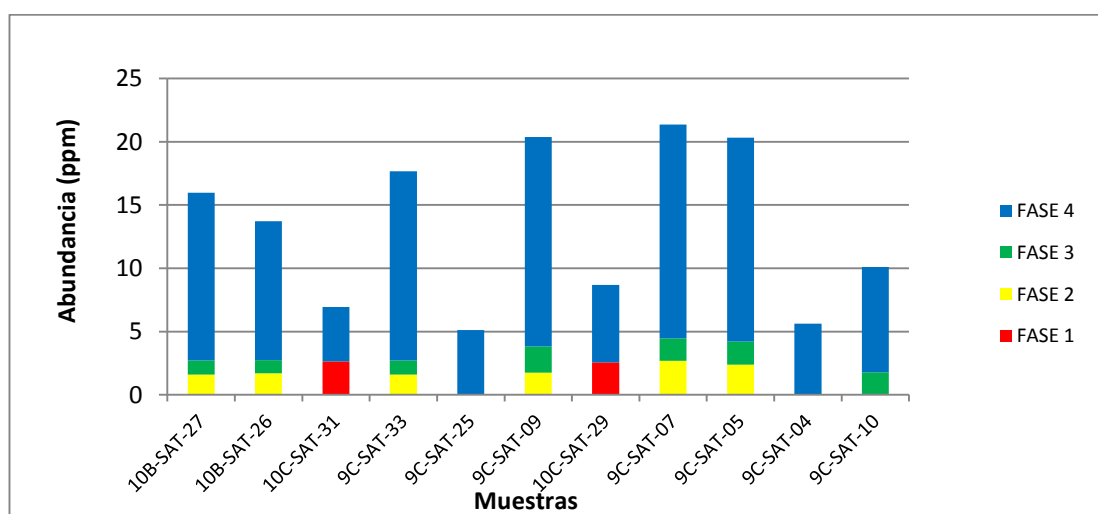


Figura 23. Distribución de la extracción secuencial del níquel.

5.1.2.7. Biodisponibilidad del zinc

Las abundancias relativas de Zn en las fracciones F1 y F2 son similares. La fracción F1 de Zn es de 6%. El Zn en F2 alcanza de 6%, mientras que en la fracción F3, se recuperó solo el 2% de Zn. Sin embargo en la fracción residual (F4), los sedimentos tiene 87% de Zn (ver Cuadro 24 y figura 24).

Cuadro 24. Abundancia relativa (%) de zinc, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.

N°	CÓDIGO DE MUESTRA	Zn (ppm)							
		FASE 1	%	FASE 2	%	FASE 3	%	FASE 4	%
1	10B-SAT-27	5	4	5	5	<2	0	98	91
2	10B-SAT-26	10	10	6	6	<2	0	86	85
3	10C-SAT-31	<2	0	3	5	<2	0	58	95
4	9C-SAT-33	7	4	9	5	<2	0	158	91
5	9C-SAT-25	9	5	9	5	<2	0	157	90
6	9C-SAT-09	6	6	6	6	5	5	86	83
7	10C-SAT-29	<2	0	4	4	<2	0	96	96
8	9C-SAT-07	8	7	6	6	<2	0	89	87
9	9C-SAT-05	28	18	12	7	19	12	99	62
10	9C-SAT-04	2.8	2	6.6	5	<2	0	116.5	93
11	9C-SAT-10	6	4	12	8	<2	0	139	89
Promedio		7	6	7	6	2	2	107	87

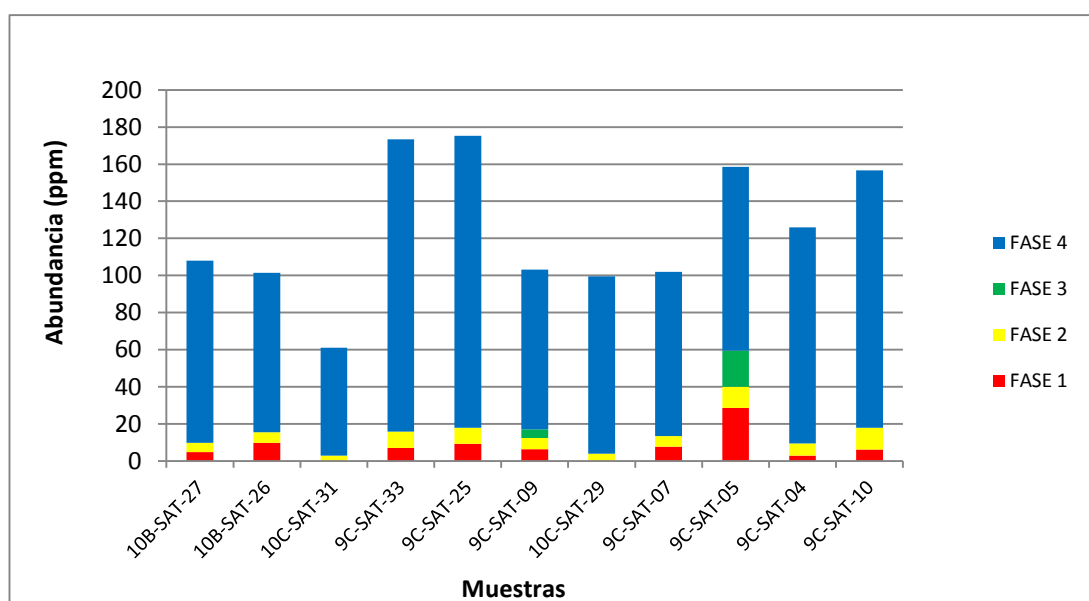


Figura 24. Distribución de la extracción secuencial del zinc

5.1.2.8. Biodisponibilidad del cromo

El cromo tiene porcentajes poco significativo de recuperación en la lixiviación de las fracciones más móviles (F1, F2), mientras que el cromo asociado con materia orgánica (F3) tiene valores muy uniformes distribuidos en 32%. Sin embargo, como se observa en el cuadro 25 y figura 25, la abundancia relativa del cromo está asociado a la fase litogénica (F4) que asciende a 68%.

Cuadro 25. Abundancia relativa (%) de cromo, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.

N°	CÓDIGO DE MUESTRA	Cr (ppm)							
		FASE 1	%	FASE 2	%	FASE 3	%	FASE 4	%
1	10B-SAT-27	<2	0	<5	0	34	34	67	66
2	10B-SAT-26	<2	0	7	5	52	34	92	61
3	10C-SAT-31	<2	0	<5	0	26	24	82	76
4	9C-SAT-33	<2	0	<5	0	16	22	56	78
5	9C-SAT-25	<2	0	<5	0	30	39	48	61
6	9C-SAT-09	<2	0	<5	0	21	32	44	68
7	10C-SAT-29	<2	0	<5	0	34	32	72	68
8	9C-SAT-07	<2	0	<5	0	27	29	66	71
9	9C-SAT-05	<2	0	<5	0	22	28	58	72
10	9C-SAT-04	<2	0	<5	0	7.8	34	15.3	66
11	9C-SAT-10	<2	0	<5	0	18	43	23	57
Promedio		0	0	1	0	26	32	57	68

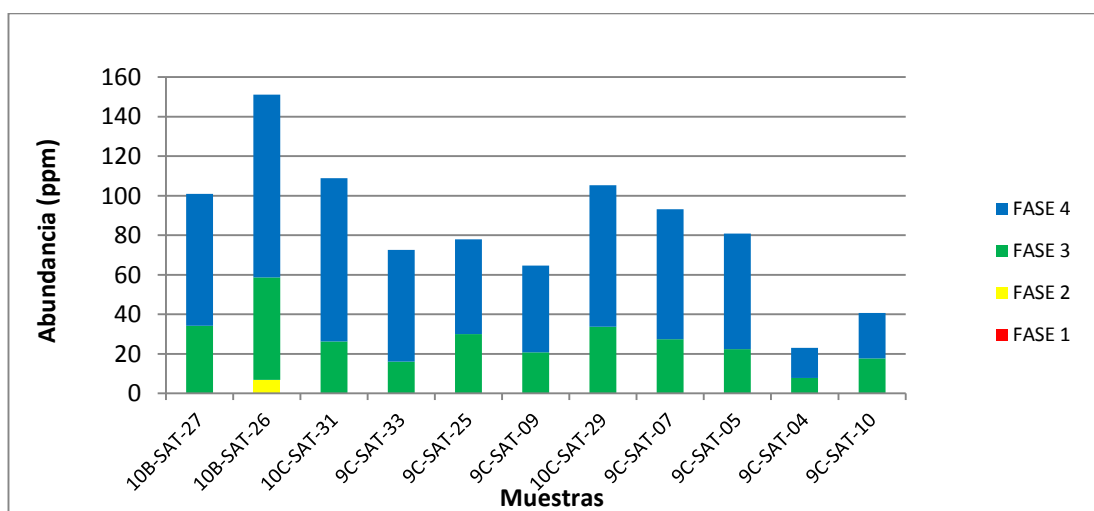


Figura 25. Distribución de la extracción secuencial del cromo

5.1.2.9. Biodisponibilidad del cobalto

Los valores del cobalto en la recuperación en las lixiviaciones de fracciones móviles son muy significativos (F1, 11% y F2, 20%), mientras que el Co asociado con materia orgánica (F3) solo tiene valores que alcanzan el 2,6%, sin embargo la mayor concentración se observa en la fracción F4, el cobalto asociado a los componentes residuales representa el 66,5% (Cuadro 26 y figura 26) de la abundancia relativa del Co, lo cual explica que el Co se encuentra en fase geogénica.

Cuadro 26. Abundancia relativa (%) de cobalto, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos del área de estudio.

N°	CÓDIGO DE MUESTRA	Co (ppm)							
		FASE 1	%	FASE 2	%	FASE 3	%	FASE 4	%
1	10B-SAT-27	1.5	11	2.2	16	<0.1	0	10	73
2	10B-SAT-26	1.7	14	1.8	14	<0.1	0	9.2	72
3	10C-SAT-31	0.8	10	0.6	7	0.5	6	6.2	77
4	9C-SAT-33	4.1	20	6.5	31	0.2	1	10.3	49
5	9C-SAT-25	2.2	11	6.2	31	0.1	1	11.5	58
6	9C-SAT-09	2.6	19	2.4	18	0.6	4	7.9	59
7	10C-SAT-29	0.4	3	2.1	13	0.6	4	12.9	80
8	9C-SAT-07	2.2	15	3.1	22	0.2	1	9	62
9	9C-SAT-05	2.3	18	2.4	19	0.2	1	8.1	62
10	9C-SAT-04	<0.3	0	2	12	1.4	9	13.3	79
11	9C-SAT-10	<0.3	0	9.1	38	0.5	2	14.5	60
Promedio		1.6	10.9	3.5	20.1	0.4	2.6	10.3	66.5

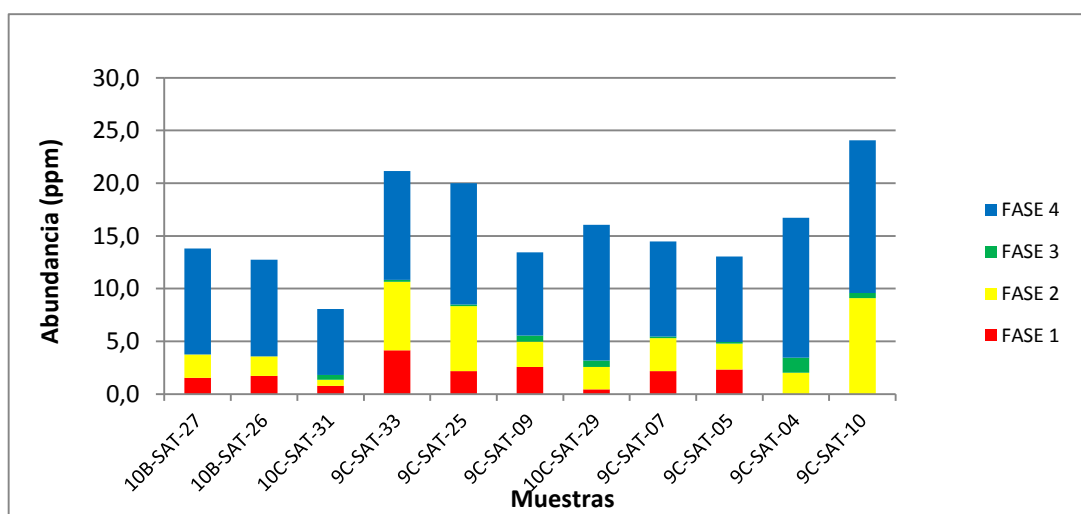


Figura 26. Distribución de la extracción secuencial del cobalto

5.2. Pruebas de hipótesis

5.2.1. Prueba para hipótesis de dispersión

Tomando en consideración la hipótesis específica: Existe alta concentración de metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, como consecuencia de la actividad minera artesanal, relacionada al problema específico de cómo es la dispersión geoquímica de los metales pesados en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, generados por la actividad minera artesanal, por lo que se ha realizado la verificación correspondiente.

5.2.2. Verificación de hipótesis para la dispersión

La verificación de hipótesis comprende la aplicación de la prueba de comparación de medias para una muestra, teniendo como referencia el límite permisible establecido por los parámetros de la Consejería Medioambiental de la Junta de Andalucía.

La posibilidad de aplicar la prueba paramétrica t de Student requiere la verificación de normalidad de las variables de interés. En tal sentido, la primera verificación corresponde a la prueba de Normalidad de Shapiro-Wilks (muestras pequeñas) (ver cuadro 27).

5.2.3. Verificación de normalidad para la dispersión

La hipótesis estadística presenta la siguiente forma:

Ho: la variable presenta distribución normal

H1: la variable no presenta distribución normal

La siguiente tabla resume los datos de la prueba de Shapiro Wilks

Cuadro 27. Test de normalidad para la dispersión

Test Normalidad Shapiro-Wilk			
Elemento	Estadístico	gl	Sig. (p)
Arsénico	0,939	30	0,087
Cadmio	0,905	30	0,061
Plomo	0,855	30	0,051
Mercurio	0,506	30	0,070
Cromo	0,956	30	0,238
Cobre	0,866	30	0,061
Zinc	0,940	30	0,093
Talio	0,754	30	0,080
Níquel	0,962	30	0,345
Cobalto	0,974	30	0,659

Con un nivel de confianza de 95%, se observa que el valor p de contraste para cada variable es mayor que alfa (0,05). En tal sentido se afirma, para cada elemento, que no se puede rechazar H_0 , por lo tanto, todas las variables presentan distribución normal. Es posible aplicar la prueba t de student para los resultados de cada elemento.

Las hipótesis estadísticas de trabajo, para cada elemento analizado, fueron:

H_0 : la media excede el nivel de referencia

H_1 : la media no excede el nivel de referencia

5.2.4. Verificación de hipótesis de la dispersión, respecto a los parámetros de la Junta Andalucía.

Cuadro 28. Verificación de hipótesis para la dispersión

Elemento	N	Nivel de Referencia	Vmin	Vmax	Media	DS	Percentil 95	Error típico de la media	Valor de p
Arsénico	30	20	4.00	21.00	8.833	5.2462	21	0.9578	0
Cadmio	30	3	0.21	1.34	0.5277	0.26807	1	0.04894	0
Cromo	30	100	21	208	103.900	53.1474	201	9.7033	0.691
Cobre	30	100	27	131	59.367	29.7617	120	5.4337	0
Mercurio	30	1	0.01	0.41	0.04527	0.077273	0.17	0.014108	0
Níquel	30	50	4.00	34.00	16.800	7.8319	30	1.4299	0
Plomo	30	200	5.00	37.00	14.767	7.6730	32	1.4009	0
Talio	30	1	0.02	0.29	0.06587	0.064712	0.22	0.011815	0
Zinc	30	300	58.00	197.00	106.333	29.1871	144	5.3288	0
Cobalto	30	50	10.00	26.00	17.233	3.812	24	0.696	0

Las medias obtenidas a partir de los datos muestrales son inferiores al límite de referencia, con excepción del cromo. Para todos los casos el valor p para esta prueba de comparación de medias es 0.000, con el cual se rechaza H_0 . Por lo tanto se afirma que el promedio de la muestra experimental obtenida es menor que el límite de referencia de la Junta de Andalucía, descartando algún nivel de contaminación.

Para el caso del cromo, el valor referencial es 100 ppm, sin embargo el valor promedio obtenido a partir de los datos muestrales es de 103.9 ppm, mayor que el valor de referencia máximo de la Junta de Andalucía; en este caso, el valor p obtenido es 0.690, con el cual no se rechaza H_0 . Por lo tanto se afirma que hay evidencia suficiente para afirmar que la media observada obtenida es mayor que el nivel de referencia máximo de la Junta de Andalucía. No existe un nivel significativo de contaminación. Se recomienda un nivel de investigación (ver cuadro 28).

5.2.5. Pruebas de hipótesis de biodisponibilidad

Tomando en consideración la hipótesis específica: La mayor concentración de metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira generados por la actividad minera artesanal, se encuentran en la fase biodisponible, que responde a la pregunta: En qué fases químicas se dispersan los sedimentos de los ríos Quiroz y

Chira que son generados por la actividad minera artesanal, por lo que se ha realizado la verificación correspondiente.

5.2.6. Verificación de hipótesis para la biodisponibilidad

La verificación de hipótesis comprende la aplicación de la prueba de comparación de medias para una muestra, teniendo como límite el nivel de referencia establecido por los parámetros de la Consejería Medioambiental de la Junta de Andalucía.

La posibilidad de aplicar la prueba paramétrica t de Student requiere la verificación de normalidad de las variables de interés. En tal sentido, la primera verificación corresponde a la prueba de Normalidad de Shapiro-Wilks (muestras pequeñas) (ver cuadro 29).

5.2.7. Verificación de normalidad para la biodisponibilidad

La hipótesis estadística presenta la siguiente forma:

Ho: la variable presenta distribución normal

H1: la variable no presenta distribución normal

La siguiente tabla resume los datos de la prueba de Shapiro Wilks

Cuadro 29. Test de normalidad para la biodisponibilidad

Test de normalidad Shapiro –Wilk			
Elemento	Estadístico	gl	Sig. (p)
Arsénico	0,321	10	0,065
Cadmio	0,482	10	0,142
Plomo	0,255	10	0,079
Cromo	0,386	10	0,083
Zinc	0,563	10	0,387
Cobre	0,587	10	0,076
Cobalto	0,762	10	0,203
Níquel	0,853	10	0,057

Con un nivel de confianza de 95% se observa que el valor p de contraste para cada variable es mayor que alfa (0,05). En tal sentido se afirma, para cada variable (elemento), que no se puede rechazar H_0 , por lo tanto todas las variables presentan distribución normal.

Es posible aplicar la prueba t de student para los resultados de cada variable (elemento).

Las hipótesis estadísticas de trabajo, para cada elemento analizado, fueron:

H_0 : la media excede el nivel de referencia

H_1 : la media no excede el nivel de referencia

5.2.8. Verificación de hipótesis de biodisponibilidad, respecto a los parámetros Junta Andalucía.

Cuadro 30. Verificación de hipótesis para la biodisponibilidad

Elemento	Fases	N	Nivel de referencia en ppm	Media	DS	Error típico de la media	Valor de p
Arsénico	f1	11	20	0.887	0.0450	0.0136	0
	f1, f2	11	20	1.996	0.0367	0.0111	0
	f1, f2, f3	11	20	2.988	0.0483	0.0146	0
Cadmio	f1	11	3	0.308	0.2463	0.0743	0
	f1, f2	11	3	0.355	0.1864	0.0562	0
	f1, f2, f3	11	3	0.403	0.2085	0.0629	0
Plomo	f1	11	200	1.416	1.1845	0.3571	0
	f1, f2	11	200	5.518	6.5449	1.9734	0
	f1, f2, f3	11	200	6.418	6.5449	1.9734	0
Cromo	f1	11	100	0.973	0.0647	0.0195	0
	f1, f2	11	100	4.973	0.0647	0.0195	0
	f1, f2, f3	11	100	31.236	11.6465	3.5115	0
Cobre	f1	11	100	10.145	14.2002	4.2815	0
	f1, f2	11	100	17.927	20.0608	6.0485	0
	f1, f2, f3	11	100	21.645	19.2897	5.816	0
Zinc	f1	11	300	0.991	0.9386	0.283	0
	f1, f2	11	300	14.6	9.6839	2.9198	0
	f1, f2, f3	11	300	17.618	14.7367	4.4433	0

Cobalto	f1	11	50	1.618	1.2521	0.3775	0
	f1, f2	11	50	5.145	3.0124	0.9083	0
	f1, f2, f3	11	50	5.518	2.8920	0.872	0
Níquel	f1	11	50	2.036	0.4822	0.1454	0
	f1, f2	11	50	4.509	1.5043	0.4536	0
	f1, f2, f3	11	50	3.627	0.6467	0.1950	0

La media obtenida a partir de los datos muestrales, en la fase 1, así como en las fases acumuladas, son inferiores al límite referencial, sin excepción. Para todos los casos el valor p para esta prueba de comparación de medias es 0.000, con el cual se rechaza H_0 . Por lo tanto se afirma que el promedio de la muestra experimental obtenida es menor que el límite de referencia de la Junta de Andalucía, descartando algún nivel de contaminación por biodisponibilidad y en las fases siguientes (f1, f2 y f3).

5.2.9. Verificación de hipótesis del uso del método de extracción secuencial como herramienta para enriquecer la gestión ambiental en los Estudios de Impacto Ambiental.

Tomando en cuenta que la evaluación de la dispersión muestra distribución espacial de los elementos en el ámbito de estudio, sumado a que su grado de movilidad en el medio donde se encuentra, así como la concentración de los elementos pesados distribuida en sus cuatro fases y que muestra en cada una de ellas, la forma de ocurrencia en el ambiente, permite afirmar que el método de extracción secuencial puede ser considerado como una herramienta más en la gestión ambiental para los Estudios de Impacto Ambiental que desarrollados para la actividad minera, puesto que permite comprender el comportamiento de los elementos potencialmente peligrosos en el ambiente (ver cuadro 30).

5.3. Presentación de resultados

5.3.1. Riesgo ambiental en los ríos Quiroz y Chira generado por la actividad minera artesanal

El grado de contaminación y el riesgo ambiental que puede provocar los metales pesados en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira generados por la actividad minera

artesanal, es evaluado con el “factor de contaminación” (Cf), que se define como el coeficiente entre la concentración de metal extraíble correspondiente a la suma de la masa de metal extraído en las etapas uno, dos y tres y la concentración de metal en la fracción residual. La relación del Cf es directamente proporcional a la biodisponibilidad. (Barona et. al., 1999) (ver cuadro 31).

$$Cf = \frac{F1 + F2 + F3}{CMFR}$$

Donde:

Cf: Factor de contaminación.

F1: Fracción en fase asociada a iones intercambiables y solubles en agua y en ácido.

F2: Fracción en fase asociada a hidróxidos de Fe y Mn

F3: Fracción en fase asociada a materia orgánica y sulfuros

CMFR: Concentración de metal en la fracción residual

Cuadro 31. Factor de contaminación

Elemento	Prom. F-1	Prom. F-2	Prom. F-3	Prom. F-4	Cf
As	0.00	0.00	0.00	9.16	0.00
Cd	0.22	0.13	0.05	0.11	3.71
Cr	0.00	0.62	26.23	56.70	0.47
Co	1.62	3.50	0.38	10.27	0.54
Ni	0.47	1.07	0.97	10.75	0.23
Cu	10.15	7.78	3.72	47.52	0.46
Zn	7.45	6.99	2.20	107.44	0.15
Pb	0.67	3.77	0.00	16.37	0.27

De acuerdo a los resultados se define que la mayor concentración de metales pesados en los sedimentos de ríos Quiroz y Chira generados por la actividad minera artesanal, se encuentran en la fase residual, lo que significa que el elemento muy difícilmente se encontrará disponible en el ambiente (ver cuadro 32 y figura 27).

Cuadro 32. Distribución de concentración media porcentual de metales pesados por fases

Elemento	Prom. F1	Prom. % F1	Prom. F2	Prom. % F2	Prom. F3	Prom. % F3	Prom. F4	Prom. % F4	Cf	Cf %
As	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.2	100.0	0.0	0.0
Cd	0.2	45.3	0.1	25.3	0.0	7.2	0.1	22.3	3.7	3.5
Cr	0.0	0.0	0.6	0.4	26.2	32.0	56.7	67.6	0.5	0.5
Co	1.6	10.9	3.5	20.1	0.4	2.6	10.3	66.5	0.5	0.5
Ni	0.5	6.1	1.1	5.9	1.0	6.0	10.8	82.0	0.2	0.2
Cu	10.2	14.0	7.8	11.1	3.7	5.3	47.5	69.6	0.5	0.4
Zn	7.5	5.5	7.0	5.5	2.2	1.5	107.4	87.4	0.2	0.1
Pb	0.7	1.7	3.8	13.2	0.0	0.0	16.4	85.1	0.3	0.2

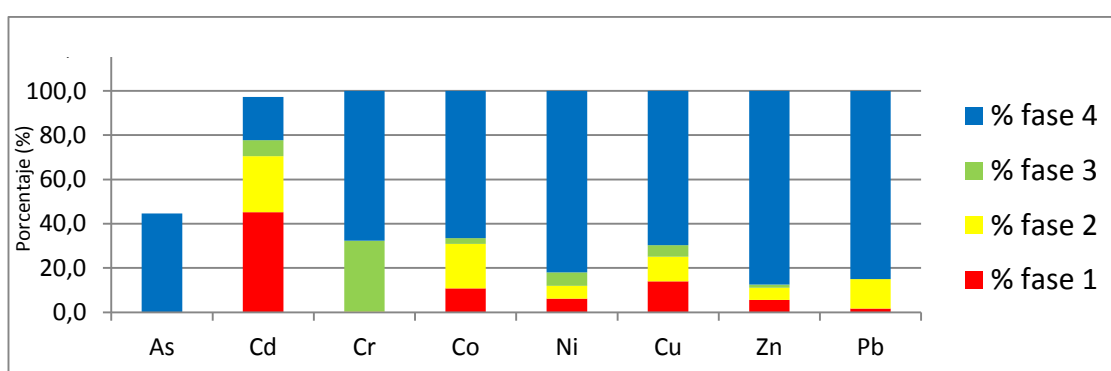


Figura 27. Concentración media porcentual de metales pesados por fases

La concentración de metales pesados en los sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, como consecuencia de la actividad minera artesanal, es relativamente baja como se aprecia en las tablas de abundancia. Cuando la concentración total es sometida a la prueba de extracción secuencial, posibilita evidenciar, que a pesar de no superar los límites de referencia, la distribución está mayormente concentrada en la fase litogénica, a excepción del cadmio, que en la fase tiene presencia de 0.2 ppm y que en términos porcentuales, en comparación al resto de fases (f2-0.13, f3-0.05, f4-0.11) represente mayor porcentaje de participación, sin embargo no sobrepasa los límites de referencia, mientras que la concentración en la fase biodisponible del resto de elementos es muy baja y no representa mayor riesgo para el ambiente.

CAPÍTULO 6

IMPACTOS

6.1. Impactos en beneficio de la resolución de los conflictos ambientales

La técnica de extracción química secuencial resulta útil para entender el comportamiento químico y biodisponibilidad de metales en los sedimentos (Förstner 1993, Prusty, et. al., op. cit., Usero, et. al., op. cit.), puesto que puede aclarar en mejor magnitud el grado de riesgo de un ambiente con metales. El estudio de las formas químicas permite diferenciar el grado de toxicidad que tiene una muestra que no necesariamente se aprecia cuando se realiza un análisis de químico por metales totales, que puede coadyuvar a la resolución de conflictos generados por percepciones de contaminación ambiental.

6.1.1. Análisis del problema

La sociedad se encuentra enfrentada en dos bloques de importancia, los que defienden el desarrollo económico y los que defienden el cuidado del medio ambiente, se pregona que se puede realizar actividades extractivas con cuidado ambiental, sin embargo aunque las teorías modernas nos hablen de la pérdida del posicionamiento del antropocentrismo en el desarrollo económico, en la vida real esta no deja de estar vigente, todas los desarrollos tecnológicos finalmente terminan satisfaciendo al ser humano y tal vez perjudicando al ecosistema en su visión integral.

Por esa razón es que debemos poner en claro que algunas técnicas de laboratorio nos pueden ayudar a explicar mejor la condición del desarrollo económico vs el costo ambiental.

Como se manifestó anteriormente para el estudio ambiental y la determinación de metales pesados en sistemas acuáticos, los sedimentos son buena fuente para

determinar la contaminación de determinadas zonas, sin embargo la normatividad vigente no incluye al estudio de los sedimentos dentro de su alcance.

El método utilizado en el presente trabajo, permite contar con información respecto a la biodisponibilidad de los metales en el ambiente. La explicación del comportamiento de los metales pesados en el ambiente, puede explicar de mejor manera a los potencialmente perjudicados y puedan tomar la mejor decisión basados en la información.

El uso de la técnica de especiación secuencial permite entender el grado de riesgo de un ambiente con metales. Mediante las formas químicas se puede diferenciar el grado de toxicidad que tiene una muestra que no necesariamente se aprecia cuando se realiza un análisis de químico por metales totales.

Debido a que la técnica puede explicar el comportamiento de los metales pesados en los sistemas acuáticos así como la forma química en el ambiente, es posible también que pueda explicar que algunos elementos no necesariamente se presentan en el ambiente como contaminantes, lo que puede ayudar a coadyuvar con la solución de conflictos “socioambientales”, atribuidos a metales pesados analizados de manera total.

El Perú aún no cuenta con marco normativo respecto a estándares de calidad de sedimentos, no obstante se conoce por literatura de estudios con la técnica de especiación en suelos, por lo que creemos que esta propuesta puede explicar de mejor manera el comportamiento de los elementos químicos potencialmente contaminantes de manera gráfica y podría cuestionar paradigmas respecto a algunos elementos químicos.

Este estudio puede coadyuvar a la resolución de conflictos generados por percepciones de contaminación ambiental, por parte de las poblaciones de un contexto minero o por los operadores mineros quienes podrían explicar mejor el alcance del riesgo de una contaminación ambiental.

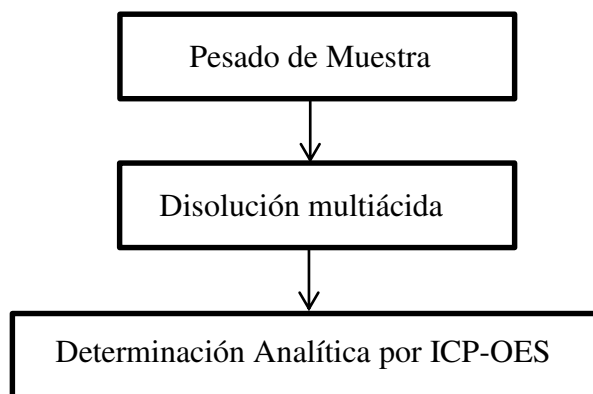


Figura 28. Esquema de Análisis de sedimento por metales totales

El esquema muestra una disolución total de toda la muestra donde se encuentran metales pesados potencialmente peligrosos y es de esperarse concentraciones significativas de muestras puesto que el origen de sedimentos proviene de ambientes geológicos donde se encuentran yacimientos de minerales, sin embargo este análisis permitirá encontrar las concentraciones de cada uno de los elementos que se encuentran en el ambiente, pero en la naturaleza no todos los elementos químicos reaccionan de igual modo a cada uno de los estímulos o eventos ambientales. El método BCR precisamente trata de recrear el comportamiento de los elementos, en este caso de los pesados, en el ambiente. Es decir que una muestra con contenido de arsénico, para tomar un ejemplo, no necesariamente se hace contaminante, puesto que es necesario conocer la forma química a la que está asociada.

6.1.2. Una aproximación a la resolución de conflictos mineros

Según la Defensoría del Pueblo, el conflicto social es un proceso complejo en el cual sectores de la sociedad, el Estado y/o las empresas perciben que sus posiciones, intereses, objetivos, valores, creencias o necesidades son contradictorios, creándose una situación que podría derivar en violencia.

La complejidad de los conflictos está determinada por el número de actores que intervienen en ellos, la diversidad cultural, económica, social y política, las formas de violencia que se pueden presentar, o la debilidad institucional para atenderlos, entre otros elementos.

6.1.3. Análisis Socioambiental del conflicto

El conflicto es inherente a la vida. Es una característica natural e inevitable en la existencia humana y de la interacción social. (Defensoría del Pueblo, 2015).

Conflicto y violencia NO son lo mismo. La violencia es la manifestación destructiva del conflicto social.

6.1.4. Actores en los conflictos sociales

Primarios, los que participan directamente en el conflicto.

Secundarios, grupos que apoyan a alguna de las partes, pueden ser instituciones, organizaciones de la sociedad o personas vinculadas indirectamente al conflicto.

Terciarios, personas u organizaciones que por sus características pueden tener incidencia en el curso del conflicto.

6.1.5. Estado de los conflictos

a. Conflicto Activo

Conflicto social expresado por alguna de las partes o por terceros a través de demandas públicas, formales o informales.

b. Conflicto Latente

Es el conflicto social no expresado públicamente. Permanece oculto, silencioso o inactivo. Se puede observar la concurrencia de factores que tienen un curso de colisión pero que no se manifiestan o habiéndose manifestado han dejado de hacerlo durante un tiempo considerable.

c. Conflicto Resuelto

Es el conflicto social cuya solución aceptada por las partes, mediante acuerdos, normas, resoluciones, dan por concluida la disputa.

6.1.6. Fases de los conflictos sociales activos

Son los momentos por los que puede pasar un conflicto social activo, en función al incremento o disminución de la violencia, y las posibilidades de diálogo y entendimiento (ver figura 29).

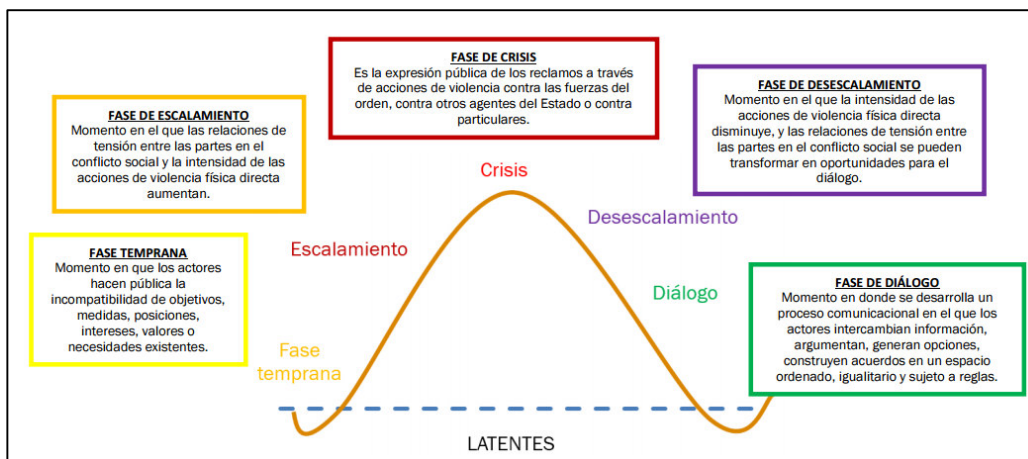


Figura 29. Fases de los conflictos sociales

Fuente. Defensoría del Pueblo

6.1.7. Número de conflictos, cuantos relacionados a la minería

Según la defensoría del pueblo existen 211 conflictos sociales, de los cuales 143 corresponden a conflictos socioambientales y de ellos 95, más de la mitad representa a conflictos relacionados a la actividad minera.

Los indicadores económicos de la minería y las proyecciones ajustándose a la baja a inicios de año, el Ministerio de Economía y Finanzas (MEF) proyectaba un crecimiento para el sector minero que bordeaba los dos dígitos. Lo cierto es que la proyección del MEF sobrevaloró la posibilidad de incremento en la producción de cobre -con el inicio de la fase operativa del proyecto Toromocho- y al mismo tiempo no consideró la caída sostenida de la producción del oro. (Defensoría del Pueblo). En el Perú, la influencia de los precios de exportación sobre la inversión privada es muy importante debido a la participación de la inversión en minería metálica.

Durante la última década, la participación de la inversión minera tuvo un crecimiento constante: pasó de apenas un 4.4% en 2004 hasta el 22.7% en 2011 y 22.6% en los

dos últimos años (ver cuadro 33 y figura 30). Hasta junio del presente año representa un 20% de la inversión privada.

Cuadro 33. Inversiones Privada y Minera 2002-2014
(Millones de US \$)

Año	Inversión en minería	Inversión privada Total	% participación Inversión en minería
2002	529	8,396.30	6.3
2003	305	9,223.49	3.3
2004	396	10,545.85	3.8
2005	1086	12,284.80	8.8
2006	1610	15,117.78	10.6
2007	1249	19,471.48	6.4
2008	1708	27,317.26	6.3
2009	2822	22,409.85	12.6
2010	4068	29,497.92	13.8
2011	7243	34,605.68	20.9
2012	8503	42,811.51	19.9
2013	9924	45,300.00	21.5
2014	8873	42,000.00	21.1
2015	7525	37,000.00	20.3

Fuente. MEM y PROINVERSIÓN

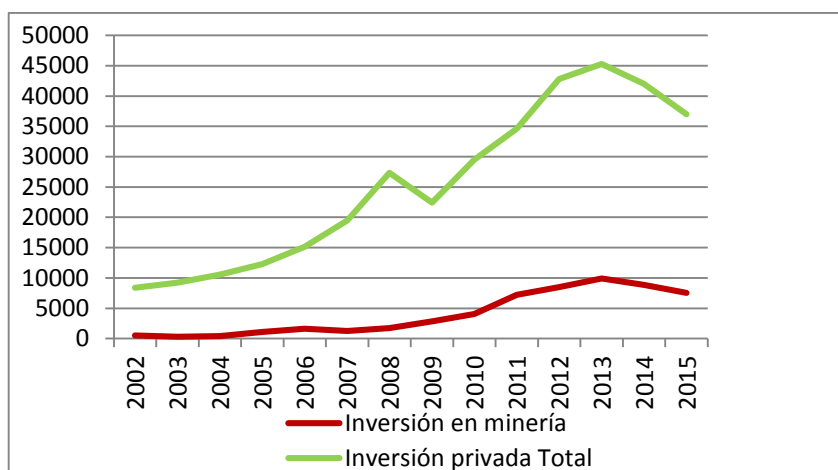


Figura 30. Inversión minera respecto al total de inversiones

6.1.8. Perspectiva Macroeconómica

El Marco Macroeconómico Multianual Revisado (MMMR) 2015-2017, que elabora el MEF, señala que el índice de precios de exportación disminuyó en -9.1% durante el primer semestre de este año; siendo la caída más fuerte que se ha visto desde el primer semestre de 2009.

Asimismo, se registra una caída de la inversión en minería de -5% en términos nominales. El rubro que ejemplifica la desaceleración de la inversión minera es la importación de maquinaria de transporte, la cual ha sufrido una fuerte disminución de -40.8%.

Según el MMMR, la estimación de la inversión privada total para el segundo semestre pasó de 5,5% en abril a 1.5% en agosto. Esta disminución se debería al menor crecimiento de la economía mundial, la consecuente caída en los términos de intercambio y a los choques transitorios en sectores primarios (factores climáticos, problemas temporales de una importante mina cuprífera, menores leyes de oro y zinc) y la lenta recuperación de las expectativas de los agentes económicos.

En este contexto, las últimas cifras publicadas por el Ministerio de Energía y Minas (MEM) muestran que la inversión minera suma US\$6,296 millones, lo que representa una caída de -5.9% respecto al acumulado en el periodo enero-setiembre de 2013.

La reducción de las inversiones responde principalmente al nuevo contexto global y ha afectado diferentes rubros. Las reducciones más fuertes se concentran en los rubros de equipamiento minero, exploración, infraestructura, preparación de operaciones, explotación y equipamiento de planta.

En el caso minero, se anuncia que próximamente entraría en producción el proyecto de cobre Constancia (Cusco) en el primer trimestre y se espera que Toromocho pueda producir con toda su capacidad. En relación con otros proyectos, por ejemplo, se ha anunciado que Las Bambas (Apurímac) postergaría el inicio de operaciones para el año 2016: la empresa china Minmetals, propietaria del 62.5% del proyecto, indicó que aún deberá invertir US\$3,000 millones adicionales antes del inicio de las operaciones.

Por otro lado, la ampliación de Cerro Verde en Arequipa presenta un avance al 40%: el proyecto contempla un plan de inversión de US\$4,600 millones y triplicará la capacidad de procesamiento de concentrados pasando de 120,000 a 360,000 toneladas métricas diarias. Con ello, la empresa elevaría su producción en 600 millones de libras de cobre a partir de 2016.

Southern Copper Corporation tiene previsto la construcción del proyecto Tía María en la provincia de Islay (Arequipa) aún sin fecha prevista con una inversión de US\$1,400 millones: la empresa espera producir 120,000 cátodos de cobre a partir del primer trimestre de 2017. Sin embargo, es una interrogante la posición que tiene la población de Islay y las autoridades frente a este proyecto.

Geográficamente, regiones como Áncash y Apurímac continúan figurando entre las que concentran el mayor número de conflictos, sobre todo vinculados con la minería, seguidas de Puno, Cusco, Cajamarca, Ayacucho y Piura.

6.1.9. Conflictos sociales de acuerdo a tipo

Los conflictos socioambientales ascienden al 67,8% (143 casos) del total de conflictos registrados. Le siguen los conflictos por asuntos de gobierno local, con 10% (21 casos) y los conflictos por demarcación territorial, con 7,1% (15 casos) (ver cuadro 34).

*Cuadro 34. Conflictos sociales, según tipo
Mayo 2015*

TIPO	TOTAL	%
TOTAL	211	100.0
Socioambiental	143	67.8
Asuntos de gobierno local	21	10.0
Demarcación territorial	15	7.1
Comunal	10	4.7
Asuntos de gobierno nacional	8	3.8
Otros asuntos	5	2.4
Laboral	5	2.4
Asuntos de gobierno regional	4	1.9
Cultivo ilegal de coca	0	0.0
Electoral	0	0.0

Fuente. Defensoría del Pueblo-Sistema de Monitoreo de Conflictos Sociales (SIMCO)

6.1.10. Conflictos socioambientales

De los 143 conflictos socioambientales activos y latentes registrados, el 66% (95 casos) corresponde a conflictos relacionados a la actividad minera; le siguen los conflictos por actividades hidrocarburíferas con 14,7% (21 casos) (ver cuadro 35).

**Cuadro 35. Conflictos socioambientales, según actividad
Mayo 2015**

ACTIVIDAD	N°	%
TOTAL	143	100.0
Minería	95	66.4
Hidrocarburos	21	14.7
Energía	12	8.4
Residuos y saneamiento	5	3.5
Otros	5	3.5
Forestales	3	2.1
Agroindustrial	2	1.4

Fuente. Defensoría del Pueblo (Sistema de Monitoreo de Conflictos Sociales - SIMCO)

6.1.11. Ubicación geográfica de los conflictos

El cuadro 36 se presenta los conflictos de acuerdo a su ubicación geográfica

**Cuadro 36. Conflictos sociales por estado, según región
Mayo 2015**

REGIÓN	TOTAL	%	ACTIVO	LATENTE
TOTAL	211	100	152	59
Apurímac	22	10.4	21	1
Áncash	21	10.0	14	7
Puno	20	9.5	12	8
Cusco	16	7.6	13	3
Cajamarca	15	7.1	12	3
Ayacucho	14	6.6	8	6
Piura	14	6.6	12	2
Junín	12	5.7	5	7
Casos multirregionales	12	5.7	7	5
Lima Provincias	10	4.7	8	2
Loreto	10	4.7	9	1

Arequipa	6	2.8	3	3
Amazonas	4	1.9	2	2
Lambayeque	4	1.9	3	1
Pasco	4	1.9	3	1
Tacna	4	1.9	3	1
Ica	3	1.4	2	1
Tumbes	3	1.4	2	1
San Martín	2	0.9	1	1
Huancavelica	2	0.9	2	0
Huánuco	2	0.9	2	0
La Libertad	2	0.9	1	1
Lima Metropolitana	2	0.9	1	1
Moquegua	2	0.9	1	1
Casos a nivel nacional	2	0.9	2	0
Ucayali	2	0.9	2	0
Madre de Dios	1	0.5	1	0

Fuente. Defensoría del Pueblo-Sistema de Monitoreo de Conflictos Sociales (SIMCO)

6.2. Costos de implementación de la propuesta

Es conveniente considerar un monitoreo periódico anual, el cual permitirá evaluar el comportamiento de la concentración, movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados.

Respecto de los costos, luego de evaluar los sedimentos por metales totales para elementos mayores y elementos menores es necesario seleccionar las concentraciones mayores y analizarlas por el método de extracción o especiación secuencial en cuatro fases, método BCR, lo cual asciende a S/. 420.00 nuevos soles por muestra, asimismo en cuadro 37, se aprecia el detalle de los mismos.

Cuadro 37. Costos de análisis por fases por el método BCR

Costo total de análisis por la técnica especiación/extracción secuencial BCR	Total S/
Fase 1. Metal asociado a iones intercambiables	20.00
Fase 2. Metal asociado a oxidróxidos de Fe y Mn	20.00
Fase 3. Metal asociado a materia orgánica	345.00
Fase 4. Metal en fase residual	35.00
Total	420.00

6.3. Beneficios que aporta la propuesta

Como se ha visto, en los últimos años se ha incrementado los conflictos sociales asociados a temas ambientales los mismos que tienen como principal problema la contaminación de las aguas y suelos y por ende de sus animales y sembríos, es conveniente comprender que una forma de evaluación es la evaluación de aguas mediante un análisis químico elemental de metales disueltos puesto que es la forma más inmediata de conocer el estado situación de una muestra desde el punto de vista químico, es decir haciendo un símil a una fotografía instantánea de la situación ambiental de la zona de estudio, que puede verse alterada o disipada a medida que pasa el tiempo y que la fuente contaminante es controlada, sin embargo una muestra que nos podría dar información de mayor alcance es una muestra de sedimento y con análisis de metales totales. Esta técnica convencional consiste en la eliminación de substratos de la muestra que permiten la liberación de metales que están químicamente ligados con intensas fuerzas atómicas a diversas matrices como arcillas, otros minerales o partículas, o asociado a sí mismo sin embargo es importante destacar que para analizar el comportamiento de los elementos en la naturaleza es conveniente realizar un análisis con extractantes que permitan separar los iones metálicos que están ligados a partículas del suelo de forma débil, determinando de esta manera los componentes químicamente activo o móvil. El análisis por especiación o extracción secuencial, permitirá determinar el comportamiento de los elementos potencialmente contaminantes que ocurren en la naturaleza.

La movilidad de metales podría disponerse en el ambiente en diferentes formas, una de ellas es la biodisponibilidad de metales pesados, la misma que está en función a la ocurrencia del metal retenido en el suelo, puesto que la movilidad de dichos metales es muy baja, los mismos que al ser lixiviados son depositados en horizontes subsuperficiales en muy pequeñas cantidades.

Precisamente para comprender mejor el comportamiento de los metales pesados en la naturaleza se realiza el análisis de especiación secuencial por el método BCR el mismo que explica que existen partes de los contaminantes que se encuentran

mayoritariamente en la fase litogénica o fase difícil de formar parte de la columna de agua o de la cadena trófica (ver figura 31).

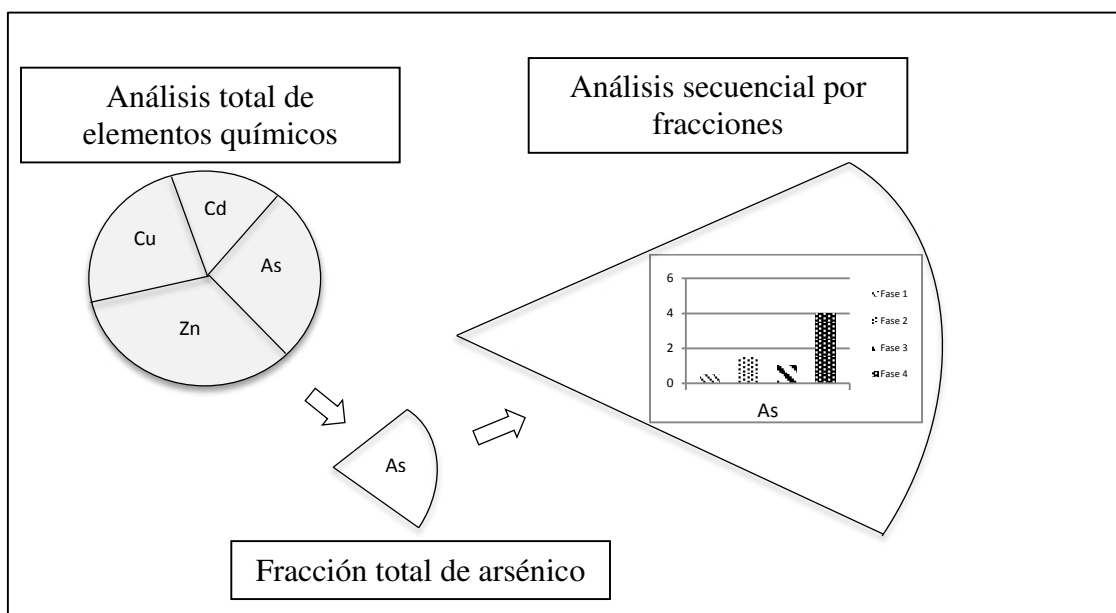


Figura 31. Esquema de Análisis Químico por metales totales respecto al análisis de extracción secuencial por el método BCR.

El análisis total de sedimentos permite determinar la concentración total de cada uno de los elementos de la muestra sin diferenciar la forma química y el comportamiento que este tiene en el ambiente.

El análisis de especiación por fracciones, permite simular el comportamiento de cada una de las formas químicas en que ocurre en la naturaleza, de tal modo que se pueda determinar su biodisponibilidad o su condición inerte, que es el ideal, el mismo que se aprecia en la fase 4, fase residual o litogénica que es la fase en la que muy difícilmente esta podrá entrar a la columna de agua de forma iónica.

En conclusión este análisis puede explicar la sensibilidad y la reacción de cada metal pesado de acuerdo a la reacción del medio ambiente en que se encuentre es decir si la concentración se encuentra en la primera fracción, habría que preocuparse, puesto que puede contaminar el ambiente, mientras que si se encuentra en la cuarta fracción, no hay riesgo de contaminación debido a la forma en la que se encuentra, debido a que el elemento contaminante se encuentra en la estructura de la muestra y muy difícilmente este puede desprenderse y contaminar.

El análisis de muestras ambientales con este método puede ayudar a comprender la dinámica y el comportamiento de cada uno de los elementos en cada una de las muestras por lo que puede disminuir la conjetura de contaminación y puede ayudar a resolver los conflictos mineros atribuidos por la contaminación ambiental en muchos casos inexistentes.

CONCLUSIONES

Tras la evaluación de los resultados obtenidos del análisis del presente trabajo, se tienen las siguientes conclusiones:

1. Luego del desarrollo de los estudios correspondientes se concluye que no se existe evidencias para afirmar que exista riesgo ambiental por metales pesados, generados por la actividad minera artesanal en los ríos Quiroz y Chira.
2. Aplicado el método de extracción secuencial y de analizar las formas químicas en que ocurren los metales pesados, así como el análisis del factor de contaminación, se afirma que el promedio de la muestra experimental obtenida es menor que el límite de referencia del parámetro de la Junta de Andalucía, por lo que se descarta la existencia de material biodisponible en la muestras de la zona de estudio, además los elementos pesados se presentan mayormente en la fase litogénica, la misma que es bastante estable y que difícilmente puede precipitar para formar parte de la columna de agua, por lo que el riesgo ambiental que representan los metales pesados y que están dispersos como consecuencia de dicha actividad, no son de riesgo para el ambiente.
3. A pesar de la existencia de operaciones mineras artesanales en algunos casos de manera bastante intensa, se aprecia que la dispersión de metales pesados es bastantes pequeña, así como la abundancia de los mismos en sedimentos de los ríos Quiroz y Chira, la ausencia de lluvias de manera permanentes coadyuvan a minimizar el transportes de los materiales, resultado de los trabajos mineros. Asimismo las medias obtenidas a partir de los datos muestrales son inferiores al límite de referencia, concluyendo la no existencia de algún nivel de contaminación. Para el caso del cromo, el valor promedio obtenido a partir de los datos muestrales es mayor que el límite permisible de la Junta de Andalucía, Por lo tanto hay evidencia suficiente para afirmar que la media observada obtenida es mayor que el límite permisible de la Junta de Andalucía, no obstante no existe un nivel significativo de contaminación, para el caso de la dispersión del cromo y de acuerdo a los parámetros de referencia, se recomienda un nivel de investigación.

4. La determinación de las formas química de los metales pesados en el estudio de los sedimentos en el contexto de la minería de pequeña escala mediante el método de extracción secuencial, posibilita el mejor entendimiento de la contaminación en un ambiente, por lo que puede ser aplicado como componente de las herramientas de gestión ambiental.

RECOMENDACIONES

De las conclusiones recogidas se tienen las siguientes recomendaciones:

- Debido a que las concentraciones se encuentran en la fase litogénica y que no presenta mayor riesgo, se recomienda realizar un trabajo de difusión de la técnica aplicada, puesto que ayuda a explicar mejor el comportamiento de los elementos potencialmente contaminantes.
- Se recomienda difundir el método de extracción secuencial puesto que explica de mejor manera el comportamiento de los metales pesados en el ambiente, asimismo se recomienda promover la inclusión dentro de la normatividad correspondiente para su uso obligatorio dentro de los estudios del impacto ambiental.
- Se recomienda realizar un monitoreo periódico para evaluar la dispersión de los elementos pesados, tanto en época de estiaje como de lluvias.
- Puesto que nuestro país no cuenta con los estándares de calidad ambiental para sedimentos que permitan realizar los contrastes y la determinación de responsabilidades, se recomienda implementar estándares de calidad ambiental correspondientes, que contemple parámetros asociados a la determinación principalmente de los metales pesados y elementos de mayor impacto al ambiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFARO, M. (1986) - Condicionamientos sociales de la conservación de suelos en el Perú, en V. Gómez, B. Revesz, E. Grillo y R. Montoya, editores: Perú: El problema agrario en debate. SEPIA I. Lima: SEPIA, 1986, pag. 275-306.

ÁLVAREZ, L. G., (2004) - Mineralización *in vitro* de nitrógeno y fósforo y contenido de metales pesados en suelos acondicionados con lodo proveniente de una planta de tratamiento de aguas servidas, Santiago – Chile, Tesis, UCh, Facultad de Ciencias Agronómicas.

http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2004/alvarez_l/sources/alvarez_l.pdf, fecha de consulta: octubre de 2014.

ALLOWAY, B.J. (1995) - Heavy Metal in Soils, The University of Reading Reading UK, Second edition, 368 p.

ARANIBAR, A.M. (2003) – Pequeña minería y minería artesanal en Iberoamérica, conflictos, ordenamiento, soluciones. Editado por CYTED-CETEM, 296 p.

AYERS, R.S. & WESTCOT, D.W. (1994) - Water quality for agriculture. FAO Irrigation and Drainage paper 29 Rev.1

<http://www.fao.org/DOCRp/003/T0234e/T0234e00.htm>, fecha de consulta: agosto de 2014.

BAKER D. E. & SENFT, J. P. (1995) - Copper. In: B. J. Alloway (Ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, UK. Pag. 179-205.

BATLEY, G., (1989) – Trace element speciation: Analytical methods and problems. CRC Press, 350 p.

BARONA, A., ARANGUIZ, I. & ELIAS, A. (1999) - Assessment of metal extraction and contamination in surface soils by 3-step sequential extraction procedure. Edit. Elsevier, Chemosphere 39, pag. 1911-1922.

BERKOWITZ, B., DROR, I., YARON, B., (2008) - Contaminan Geochemistry, Interactions and Transport in the Subsurface Environment, 412 p.

BOHN, H.L., MC NEAL, B.L., & O'CONNOR, G.A., (1985) - Soil Chemistry. 2nd edition. Wiley, New York., 341 p.

BUBB, J.M. & LESTER, J.N. (1994) - Anthropogenic heavy metal inputs to lowland river systems, a case study. The River Stour, U.K. Water, Air Soil Pollution, 78, pag. 279-296.

BUFFLE, & DE VITRE (1994) - Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems, Editor Lewis Publ. 393 p.

CABRERA, C., VILLANUEVA, R., ESPINO, M., YAMASHIRO, C., BARRETO M., RODRÍGUEZ, J. (2001). «Análisis integrado de trabajo de campo, aplicado a la cuenca media y baja del río Chillón, Lima», en Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas. Vol. 4, N° 7. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

CALMANO, W., HONG, J. & FÖRSTNER, U. (1993) – Binding and mobilization of heavy metal in contaminated sediments affected by pH and redox potential, Wat. Sci. Tech. 28(8-9), pag. 223-235.

CALMANO, W. & FÖRSTNER, U. (1996) - Sediments and Toxic Substances, Edit. Springer, Verlag, 335 p.

CAPPUYNS, V., SWENNEN, R. & NICLAES, M. (2007) – Journal of Geochemical Exploration, 93, pag. 78-90.

CLARK, J., CARPENTER, S., BARBER, M., COLLINS, S., DOBSON, A., FOLEY, J., PIZER, W., PRINGEL, C., REID, W., ROSE, K., SALA, O., SCHLESSINGER, W. & WALL, D. (2001) – Ecological Forecasts: An Emerging Imperative <http://www.sciencemag.org/content/293/5530/657>

CENTRO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE (CENMA, 2010) - Análisis de la composición físico química de los sedimentos fluviales y su relación con la disponibilidad de metales en agua, Introducción – Metodología, Gobierno de Chile, Ministerio de Obras Públicas, DG de Aguas, Dpto. de Conservación y Protección de Rec. Hídricos, S.I.T. N° 207, Tomo II de V.

CHEN, W., TAN, S.K., TAY, J.H. (1996) – Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, Air and Soil Pollution* 92, pag. 273-287.

CONSEJO NACIONAL DEL AMBIENTE - CONAM (2006) – Indicadores Ambientales de Piura, Serie indicadores ambientales N° 9. 74 p.

CONSEJERÍA DE MEDIO AMBIENTE DE LA JUNTA DE ANDALUCÍA (1999) - Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/> fecha de consulta: setiembre de 2013.

CUENCA BINACIONAL CATAMAYO-CHIRA (2005) - Caracterización hídrica y adecuación entre la oferta y la demanda. Caracterización territorial y documentación básica Loja, Piura. CONSORCIO ATA-UNP-UNL. Asesores Técnicos Asociados S. A. Universidad Nacional de Piura Universidad Nacional de Loja.

CHAPARRO E. (2000) - La llamada pequeña minería: un renovado enfoque empresarial. CEPAL, Santiago de Chile, Serie Recursos Naturales e Infraestructura, 9, 82 p.

CHIRA, J. (2010) – Especiación química secuencial de metales pesados en la cuenca del río Torres-Vizcarra, dpto. de Ancash, Tesis de Postgrado, UNMSM, 184 p.

DE ECHAVE, J., DIEZ, A., HUBER, L., REVESZ, B., LANATA, X.,R. & TANAKA, M. (2009) – Minería y conflicto social, Edit. Instituto de Estudios Peruanos, 426 p.

DEFENSORÍA DEL PUEBLO (2015) – Reporte Mensual de Conflictos Sociales N° 136, junio 2015.

DIRECCIÓN REGIONAL DE ENERGÍA Y MINAS PIURA (2005) – Diagnóstico de la minería regional; Gobierno Regional de Piura. Primera edición, 41 p.

DOLD, B. (2003) – Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste, *Journal of Geochemical Exploration* N° 80, Edit. Elsevier, pag. 55-68.

DOMENECH, X. (1977) – El impacto de los contaminantes. En Miranguano (Eds). *Química del sedimento*, 190 p.

EDWARDS, R., LEPP, N.W. & JONES, K.C. (1995) – Heavy Metals in soils. Alloway B.J. (ed). Capítulo 11. Blackie Academic and Professional. Londres.

ENCABO, C., CALA, V. & GUTIERREZ, A. (1997) – Evaluación de la Dispersión de Metales Pesados en suelos del entorno de una mina mediante el método de especiación secuencial química, *Boletín Geológico y Minero*, Vol 108-1, pag. 57-68.

FANFANI, L., ZUDDAS, P., & CHESSA A. (1997) – Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2-3), pag. 241-248.

FILGUEIRAS, A. V., LAVILLA, I. & BENDICHO, C. (2002) – Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, pag. 823-857.

FÖRSTNER, U., AHLF, W., CALMANO, W., KERSTEN, M. (1990) – Sediment criteria development. In: Heling D, Rothe P, Förstner U, and Stoffers P (Eds), *Sediments and environmental Geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, pag. 311-338.

FÖRSTNER, U. (1993) – Metal speciation General concepts and applications. En: Proceedings of the Workshop on the sequential extraction of trace metals in soils and sediments. Int. J. Environ. Anal. Chem. 51, pag. 5-23.

FORSTNER, U. (1987) - Metal speciation in solid wastes - factors affecting mobility. In: Lars Landner (Ed.) Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems, Springer-Verlag, Berlin.

FÖRSTNER, U & WITTMANN, G. (1981) – Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer- Verlag, Berlin, 486 p.

FÖRSTNER & SOLOMONS (1980) – Trace metal analysis on polluted sediments. Part I. Assessment of sources and intensities. Environ Technol. Lett, pag. 494-504.

GALLOSO, A. & SANCHEZ, J. (1997) – Proyecto MAPEM (Minería Artesanal y Pequeña Minería) Reconocimiento geológico-minero de la Franja Nasca,Ocoña, Convenio INGEMMET-MEM, Lima, 47 p.

GONZALES, J., & CHUECA, A. (2010) – C4 y CAM. Características generales y uso en programas de desarrollo de tierras áridas y semiáridas. Edit. CSIC, 200 p.

GONZÁLEZ, E., TORNERO, M. A., ÁNGELES, Y. & BONILLA, N. (2009) – Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. En Revista Internacional Contaminación Ambiental, vol. 25 No.1, México feb. 2009.

HLAVAY J., PROHASKA T., WEISZ M., WENZEL W.W. & STINGEDER G.J., (2004) – Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions. Pure Appl. Chem.76, pag. 415-442.

HODGSON, J.F., LINDSAY, W.L. & TRIERWELLER, J.F. (1966) – Micronutrient cation complexing in soil solution. 2. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30, pag. 723-766.

HUERTA, M. A. (2006) – Geoquímica de sedimentos. Capítulo 06. Sulfuros de Hierro: <http://www.ens.uabc.mx/iio/persogeo.htm>

HURTADO-DIANDERAS SMITH, E. & RIVERA, F. (2006) – El Requerimiento del marco epistemológico en las tesis de post grado, Revista de Investigación UNMSM, Vol 9 N° 17.

<http://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/administrativas/article/view/9327> consultada en marzo de 2013.

INJOQUE, J., MARTÍNEZ, J., SERRANO, M., RIOS, A., TORRES, J. & VARGAS, Ch. (2000) – Geología de los volcánicos del Cretácico Medio, cuenca Lancones Tambogrande-Las Lomas, Piura. En: Congreso Peruano de Geología, 10, Lima, 2000. Trabajos Técnico. Lima: Sociedad Geológica del Perú, vol. 3, pag. 1044-1059.

INSTITUTO GEOLÓGICO MINERO Y METALÚRGICO (2005) – Minería a pequeña escala en la costa sur media del Perú». INGEMMET. Boletín, Serie E: Minería, 3, 79 p.

JARA, M. (2003) – Distribución de metales pesados en agua y sedimentos y sus efectos sobre la vida acuática en la cuenca superior del río Santa. Tesis Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 171 p.

KEON, N.E., SWARTZ, C.H., BRADANDER, D.J., HARVEY, C. & HEMOND, H.F. (2001) – Validation of arsenic sequencila extraction method for evaluating mobility in sediments. Environ. Sci. Technol., 35, pag. 2778-2784.

LANDAURO, E. (2008) – Evaluación del riesgo ambiental por lixiviado de metales en residuos mineros y suelos empleando cuatro métodos de extracción secuencial, Tesis de maestría, Red Desir, master internacional provecahmiento sostenible de los recursos minerales, 159 p.

LOAIZA, E.; ZÁRATE, H. & GALLOSO, A. (2008) – Mineralización y explotación minera artesanal en la costa sur media del Perú. INGEMMET. Boletín, Serie E: Minería, 4, 75 p.

LOAIZA, E. & GALLOSO, A. (2010) – Actividad minera artesanal en la cuenca del río Chira (Suyo, Paimas, Lomas) Región Piura. INGEMMET. Boletín. Serie E: Minería, 8, 114 p.

LOAIZA, E., GALLOSO, A. & ARONÉS, E. (2008) – Mineralización y explotación minera a pequeña escala en las zonas de Cajamarca y Cordillera Blanca y Negra. INGEMMET. Boletín, Serie E: Minería, 6, 72 p.

LONGSDON, M. J., HAGELSTEIN, K. & MUDDER, T. (2001) – El manejo del cianuro en la extracción de oro. International Council on Metal and the Environment. Ottawa, Ontario, 40 p.

KUBOVA, J. (2000) – Utilization of Selective Extraction Techniques for Element Speciation in Soils and Sediments; critical evaluation of the contemporary state. Slovak Geological Magazine 6(1), pag. 43-52.

MC BRIDE, M. (1994) – Environmental Chemistry of soils. Oxford University Press New York, USA, 406 p.

MENDIGUCHIA, C. (2005) – Utilización de ultratrazas de metales pesados como trazadores de los efectos antropogénicos producidos en ecosistemas acuáticos, Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, 355 p.

MINING, MINERALS AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT (MMSD) PROJECT (2002) – Minería, minerales y desarrollo sustentable en América del Sur. International Institute for Environment and Development y World Business Council for Sustainable Development, 623 p.

MUNENDRA, S., MULLER, G. & SINGH, I.B. (2003) - Geogenic distribution and baseline concentration of heavy metals in sediments of the Ganges River, India. *Journal of geochemical Exploration* N° 80, Edit. Elsevier, pag. 1-17.

NÚÑEZ, S., VILLACORTA, S., CHIRA, J. & RIVERA, R. (2006) – Estudio geoambiental de la cuenca del río Chancay-Lambayeque. INGEMMET, Boletín, Serie C: Geodinámica e Ing. Geológica, 33, 139 p.

PALACIOS, O. (1994) – Geología de los cuadrángulo de Paita, Piura, Talara, Sullana, Lobitos, Quebrada Seca, Zorritos, Tumbes y Zarumilla. INGEMMET. Boletín, Serie A: Carta Geológica Nacional, 54, 190 p.

PALACIOS, O., CALDAS, J. & VELA, CH. (1992) – Geología de los Cuadrángulos de Lima, Lurín, Chancay y Chosica. INGEMMET. Boletín, Serie A: Carta Geológica Nacional, 43, 163 p.

PALACIOS, S. (2002) – Lixiviación de Menas auríferas con sales oxidantes en medio ácido mediante el proceso severo, en *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas. UNMSM*. Vol. 5, N° 09. 11 p.

PANTOJA, F. (2003) – Una visión de la minería del oro en pequeña escala en América Latina: problemas y soluciones, en *Integración de la Minería en la Ordenación del Territorio*, Martins y Carrión Editores. 229 p.

PLANT, J.A. & RAISWELL, R. (1983) – Principles of environmental chemistry. En: Thorton I (ed). *Applied Environmental Geochemistry*. 1-39. Academic Press Londres.

PEREZ-CID, B., LAVILLA, I. & BENDICHO, C. (1999) – Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge. *Anal. Chim. Acta*. 378, pag. 201-210.

PIERZYNSKI, G., VANCE, G. & SIMS, T. (2005) – Soils and Environmental Quality. Third edition, CRC Press, 592 p.

PIZARRO, F. (1978) – Drenaje agrícola y recuperación de suelos salinos. Madrid: Agrícola Española, 521 p.

PRUSTY, B., SAHU, K. GADGUL, G. (1994) – Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology* 112, pag. 275-291.

QUISPE, J., GUERRA, K. & RODRÍGUEZ, I (2006) – Evolución tectónica de la Deflexión de Huancabamba, Norte del Perú: Implicancias Geodinámicas y Económicas, INSTITUTO GEOLÓGICO MINERO Y METALÚRGICO, informe técnico (doc. interno).

QUISPE, J., RODRIGUEZ, I. & SANCHEZ, V. (2007) – Metalogenia de la Cuenca Lancones. INGEMMET, Informe Interno de la Dirección de Recursos Mineros y Energéticos (DRME).

RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J., SAHUQUILLO, A., BARAHONA, E., LACHICA, M., URE, A.M., DAVISON, C.M., GOMEZ, A., LÜCK, D., BACON, J., YLI-HALLA, M., MUNTAU, H. & QUEVAUVILLER, PH. (2000) – Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J. Environ. Monit.* 2, pag. 228–233.

REYES, R. & CALDAS, J. (1987) – Geología de los Cuadrángulos de Las Playas, Las Tinas, Las Lomas, Ayabaca, San Antonio Chulucanas, Morropón, Huancabamba, Olmos y Pomahuaca». INGEMMET. Boletín, Serie A: Carta Geológica Nacional, 39, 85 p.

RÍOS, A. (2004) – Estudio del Metalotecto Lancones y su Potencial por Yacimientos Volcanogénicos de Sulfuros Masivos (VMS) - (Piura – Perú). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid, 224 p.

RIVERA, H. (2005) – Introducción a la geoquímica general y aplicada. Lima: Publigráf, 279 p.

ROCHA, E. (1992) – Ingeniería de tratamiento y acondicionamiento de aguas, Ediciones Díaz de Santos, Vol. 1, 1816 p.

RODRIGUEZ, I., VILLARREAL, E., VALENCIA, M., & SÁNCHEZ, V. (2012) – Metalogenia, Geología Económica y Potencial Minero de la Deflexión de Huancabamba: Noroeste del Perú. INGEMMET. Boletín, Serie B: Geología Económica, 26, 222 p.

RODRÍGUEZ, R. & GARCÍA-CORTÉS, A. (2006) – Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente. Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Medio Ambiente N° 11, 758 p.

ROSAS, H. (2005) – Contaminación de sedimentos del río Anoia por metales pesados (Barcelona – España). Investigación & Desarrollo, N° 5, pag.75-89.

ROSENTAL, R., EAGLE, G.A., ORREN, M.J. (1986) – Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. Est. Coast Shelf Science 22, pag. 303-324.

SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. & MADER, P. (1995) – Heavy Metals, Edit. Springer, 412 p.

SCANCAR, J., MILACIC R., BENEDIK M., BUKOVEC, P. (2000) – Determination of trace elements and calcium in bone of the human iliac crest by atomic absorption spectrometry. Clin Chim Acta, 293 (1-2), pag. 187-97.

SPOSITO, G. (1981) – The Thermodynamics of soil solution, Oxford University Press, New York. 268 p.

SUÁREZ, M.; ABACHE, H.; PATINES, F. & IACOCCA, D. (1991) – Tecnología del Oro. Caracas: Instituto de Ingeniería de Venezuela, 202 p.

TAYLOR, R., IBEABUCHI, I., SISTANI, K.R. SHUFORD, J.W. (1992) – Heavy metal concentration in forage grasses and extractability from acid mine spoils. *Water air soil pollut.*, pag. 363 - 372.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. (1982) – Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with size: implications for geochemical exploration, Université du Québec, INRS-Eau, *Journal of Geochemical Exploration*, N° 16, Edit. Elsevier. Pag. 77-104.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. (1980) – Trace metal speciation of USGS reference sample MAG-I. *Geostandards Newsletter*, 4(2), pag. 145- 148.

TOKALIOGLU S., KARTAL S. & ELCI L., (2000) – Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 413, pag. 33-40.

TUMIALAN, P.H. (2003) – Compendio de yacimientos minerales del Perú. INGEMMET, Boletín, Serie B: Geología Económica, 10, 619 p.

URE, A., QUEVAUVILLER, P., MUNTAU, H. & GRIEPINCK, B. (1993) – *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 135 p.

U.S. EPA (1998). EPA's Contaminated sediment Management Strategy. EPA-823-R-98-001. Disponible en: www.epa.gov/waterscience/cs/manage/stratndx.html

USERO, J., MORILLO, J. & GRACIA, I. (1997) – Contaminación por metales en sedimentos acuáticos, en *Tecnología del agua* 166, pag. 44-50.

VILLAS-BÔAS, R., & ARANÍBAR, A. M. (2003) – Pequeña minería y minería artesanal en Iberoamérica conflictos, ordenamiento, soluciones. Editores CYTED/CETEM/CONACYT, 296 p.

WEBB, R. & FERNANDEZ, G. (2008) – Perú en números»; anuario estadístico, Lima: Instituto Cuánto, 2008, 1343 p.